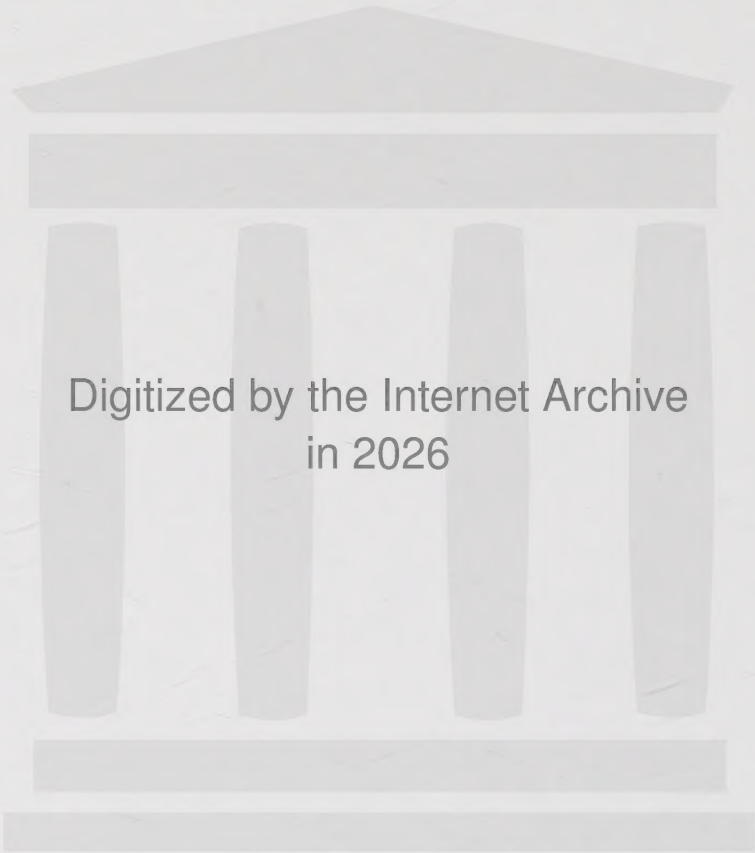
ZUR PHOTO- UND KATHODOLUMINESZENZ DER SELTEN ERD-AKTIVIERTEN GRANATE $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al, Ga, Sc, Y)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dieter Wolf
aus Heidenheim

1986


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0064

ZUR PHOTO- UND KATHODOLUMINESZENZ DER SELTEN ERD-AKTIVIERTEN GRANATE $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al, Ga, Sc, Y)

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dieter Wolf
aus Heidenheim

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	4. Juli 1986
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. S. Kemmler-Sack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Strähle

Meinen Eltern gewidmet

Für die Messung der FIR- und Raman-Spektren danke ich Herrn Professor Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag.
Frau R. Hüpper sei für die Anfertigung der Zählrohraufnahmen gedankt.
Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die Pflege des äußerst angenehmen Arbeitsklimas danken. Der Anteil von Frau A. Ehmann am Erhalt der angenehmen Arbeitsbedingungen soll besonders hervorgehoben werden.

Meiner verehrten Lehrerin,
Frau Professor Dr. S. KEMMLER-SACK möchte ich für das interessante Thema dieser Arbeit, ihre Anleitung und ständige Diskussionsbereitschaft, sowie die vielen sehr hilfreichen Anregungen herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung	1
2.	Granate vom Typ $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y)	3
2.1	Darstellung	3
2.1.1	Festkörperreaktion	4
2.1.2	Umsetzungen mit Flußmittel	5
2.1.3	Naß-/Trockenverfahren	5
2.2	Liste der dargestellten Präparate	6
2.3	Röntgenographische Untersuchungen, Gitterkonstanten, Dichten und Analysen	9
2.3.1	Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y)	9
2.3.2	Granate $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y)	12
2.3.3	Diskussion	14
2.3.4	Dichten und Analysen	15
2.4	Intensitätsberechnungen	16
2.5	Schwingungsspektren	21
2.6	Diffuse Reflexionsspektren	24
2.6.1	Allgemeines	24
2.6.2	Wirtsgitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y) und $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}$	25
2.6.3	Diskussion der diffusen Reflexionsspektren der nichtaktivierten Wirtsgitter	27
2.6.4	Diffuse Reflexionsspektren der Tb^{3+}-aktivierten Wirtsgitter	30
2.6.5	Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_{0.1}$	32
2.6.6	Einfluß der Präparationsmethode auf die diffusen Reflexionsspektren	36
2.7	Photolumineszenz	39
2.7.1	System $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,Y)	39
2.7.1.1	Anregungsspektren	39
2.7.1.2	Emissionsspektren	42
2.7.2	System $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$	44
2.7.2.1	Anregungsspektren	44
2.7.2.2	Emissionsspektren	46
2.7.3	System $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ und $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)	47

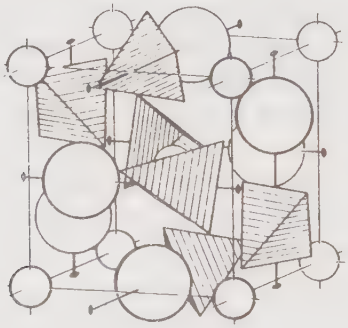
2.7.4	Einfluß der Präparationsmethode auf die Photolumineszenz	49
2.7.5	System $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_y$ (Ln=Pr,Sm,Eu,Dy,Ho,Er,Tm)	49
2.7.5.1	Anregungsspektren	49
2.7.5.2	Emissionsspektren	55
2.7.6	Diskussion	60
2.7.6.1	Tb^{3+}-aktivierte Granate	60
2.7.6.2	Ln^{3+}-aktivierte Granate $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$	64
2.8	Kathodolumineszenz	65
2.8.1	Modellvorstellungen zum Lumineszenzmechanismus	65
2.8.2	Systeme $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)	71
2.8.3	Systeme $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$	73
2.8.4	Systeme $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)	74
2.8.5	Einfluß der Präparationsmethode auf die Kathodolumineszenz	77
2.8.6	Systeme $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_y$ (Ln=Pr,Eu,Sm,Dy)	79
2.8.7	Diskussion	83
2.8.7.1	Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Modellvorstellungen	83
2.8.7.2	Kathodolumineszenz der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)	84
2.8.7.3	Einfluß der Gitterfehler auf die Kathodolumineszenz	85
2.8.7.4	Vergleich Photo- und Kathodolumineszenz	87
3.	Oxidsulfide	89
3.1	Allgemeines	89
3.2	Ausgangsverbindungen	89
3.3	Darstellung von Oxidsulfiden	90
3.3.1	$Y_2O_2S:Eu^{3+}$	91
3.3.2	Versuche zur Darstellung der neuen Oxidsulfide $LaLuO_2S:Eu^{3+}$ und $LaScO_2S:Eu^{3+}$	92
3.3.3	Diskussion	94
4.	Experimenteller Teil	95
4.1	Ausgangsverbindungen	95
4.2	Hochtemperaturreaktionen	96
4.3	Röntgenographische Untersuchungen	96
4.4	Intensitätsberechnungen	96

4.5	Schwingungsspektren	97
4.5.1	IR-spektroskopische Messungen	97
4.5.2	FIR-spektroskopische Messungen	97
4.5.3	Ramanspektroskopische Messungen	97
4.6	Diffuse Reflexionsspektren	97
4.7	Photolumineszenzmessungen	98
4.8	Kathodolumineszenzmessungen	98
4.9	Dichtemessung	99
4.10	Ca-Analysen	100
5.	Literaturverzeichnis	101

1. Einleitung

Granate besitzen die allgemeine Zusammensetzung $\{C\}_3[A]_2(D)_3O_{12}$ und kristallisieren in der Raumgruppe Ia3d-O_h^{10}. Die C-Ionen (in 24c) sind dodekaedrisch (Punktgruppe 222=D_2), die A-Ionen oktaedrisch (16a; Punktgruppe $\bar{3}=C_{3i}$) und die D-Ionen tetraedrisch (24d; Punktgruppe $\bar{4}=S_4$) koordiniert. Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Elementarzelle.

Abb.: 1 Ausschnitt aus der Elementarzelle des Granats (1)



Der überwiegende Teil der bisher bekannten Granate enthält dreiwertige C-, A- und D-Ionen (2). Aufgrund ihrer hervorragenden optischen und auch magnetischen Eigenschaften finden einige Verbindungen Anwendung in der Technik; zu den bekanntesten Beispielen gehören der Nd-Laser YAG:Nd ($Y_3Al_5O_{12}$:Nd) und YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$). Unter den Granaten mit vierwertigen Ionen nehmen die Ge^{4+}-Verbindungen $\{C\}_3[A]_2(Ge^{4+})_3O_{12}$ den breitesten Raum ein (2,3), daneben sind einige Vertreter mit Si^{4+} ($\{C\}_3[A]_2(Si^{4+})_3O_{12}$) bekannt, bei denen es sich vorwiegend um Hochdruckmodifikationen handelt (4). Ziel der vorliegenden Arbeit war am Beispiel der mit dreiwertigen Seltenen Erden aktivierten Granate $C_3A_2Ge_3O_{12}$ den Einfluß der Besetzung der C- und A-Positionen auf die Kathodo- und Photolumineszenz zu untersuchen ($Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y); $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$); weiterhin sollte deren Abhängigkeit von der Substitution des tetraedrisch koordinierten Ge^{4+} durch das kleinere

vierwertige Silizium in der Reihe $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al,Ga, Sc,Y) verfolgt werden. Die dreiwertigen Seltenen Erden sind aufgrund ihrer Ionengröße sowohl zur Besetzung der C- als auch der A-Positionen geeignet; welche dieser Plätze eingenommen werden, hängt von der Größe der im Wirtsgitter vorhandenen C- und A-Ionen ab. Im Fall von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ ist ein Ln^{3+} Einbau auf die Ca-Positionen anzunehmen (5), zur Ladungskompensation kann beispielsweise ein entsprechender Anteil an Ge^{4+} durch Ga^{3+} ersetzt werden ($\{Ca_{3-x}Ln_x\}\,[Ga_2](Ge_{3-x}Ga_x)O_{12}$), was zu einer Änderung der lokalen Ladungsbilanz führt. Dagegen besteht in $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$ die Möglichkeit zu einer Ln^{3+}-Substitution für das oktaedrisch koordinierte Y^{3+}. An Ge-Granaten liegen bisher nur wenige Untersuchungen über die Photolumineszenz, Kathodolumineszenz, sowie die stimulierte Emission vor. Sie beschränken sich auf folgende Systeme: $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb^{3+}$; $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}:Tb^{3+}$ und $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}:Tb^{3+}$ (5); $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb^{3+}$; $CaMg_2Y_2Ge_3O_{12}:Nd^{3+}$ und $Ba_{0.25}Mg_{2.75}Y_2Ge_3O_{12}:Nd^{3+}$ (6; sowie die dort zitierte Literatur). Entsprechende Messungen an reinen Si-Granaten wurden nicht durchgeführt.

Angefügt ist ein Kapitel, welches eine Übersicht der Versuche zur Darstellung von Oxidsulfiden gibt.

Folgende Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht und sind in der vorliegenden Arbeit nicht mehr enthalten:

1) D. Wolf and S. Kemmler-Sack
phys. stat. sol. (a) **86**,685 (1984)
IR Emission and Sensitized Luminescence of the Trivalent Rare Earth Ions in 18R-$Ba_6B_2W_3O_{18}$ (B=Y,Er,Yb)

2) D. Wolf and S. Kemmler-Sack
phys. stat. sol. (a) **93**,271 (1986)
The Luminescence of Nd^{3+} in the Polymorphic Perovskites $Ba_6B_2W_3O_{18}$ (B= Gd,Lu,Y); A Case with a low-lying Charge Transfer Transition

2. Granate vom Typ $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M= Al,Ga,Sc,Y)

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Darstellung, Struktur und optischen Eigenschaften der Granate vom Typ $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y). Zur Aktivierung wurden die Seltenen Erden Ln^{3+} verwendet.

2.1 Darstellung

Zur Darstellung der Granate fanden drei Verfahren Verwendung:

1. Festkörperverfahren
2. Umsetzungen mit Flußmittel
3. Naß-/Trockenverfahren

Im Fall der Al-, Ga- und Sc-Präparate wird eine Besetzung der Dodekaederplätze des Granates für die Aktivatorionen angenommen (5) zur Ladungskompensation wird der Gehalt von Germanium entsprechend erniedrigt, der von M^{3+} um denselben Betrag erhöht. Um alle Gitterplätze vollständig zu besetzen, muß ein Teil der Metallkationen M^{3+} auch auf die Tetraederpositionen ausweichen. Somit wurde zur Berechnung der Einwaage folgende Zusammensetzung berücksichtigt:

$$Ca_{3-y}Ln_yM_{2+y}Ge_{3-x-y}Si_xO_{12}$$

Bei den Y-Präparaten hat einerseits die Gitterkonstante bereits soweit zugenommen, daß eine Besetzung der Oktaederplätze für die Aktivatoren angenommen werden kann (5), andererseits sind die Ionenradien von Y^{3+} und Ln^{3+} so ähnlich (7), daß eine Substitution auch aus diesem Grund als wahrscheinlich gilt, so daß hier von der allgemeinen Formel $Ca_3Y_{2-y}Ln_yGe_{3-x}Si_xO_{12}$ ausgegangen wurde.

2.1.1 Festkörperreaktion

Zur Darstellung der Granate wurde das stöchiometrisch eingewogene Gemisch der Ausgangsverbindungen $CaCO_3$, M_2O_3 (M=Ga,Sc,Y), $Al(OH)_3$, GeO_2, SiO_2 und Ln_2O_3 in einer Achatreibschale sorgfältig verrieben und anschließend in Korundtiegeln an Luft geglüht. Zwischen den einzelnen Heizperioden erfolgte jeweils eine weitere Homogenisierung. Der Reaktionsverlauf konnte röntgenographisch verfolgt werden.
Die erste Glühperiode betrug in allen Fällen 1 Stunde bei einer Temperatur von 1000°C. Dabei sollten vor allem die Carbonate und Hydroxide zersetzt und ein reaktives Gemisch gebildet werden. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 1200°C zunächst eine weitere Stunde, dann tageweise getempert. In einigen Fällen (vgl. Abschn. 2.2) gelang es nicht, homogene Präparate darzustellen; nachdem keine Veränderungen mehr in den Röntgenspektren zu beobachten waren, wurden die Reaktionen abgebrochen. Mit zunehmendem Si-Gehalt verlängerte sich die Gesamtreaktionszeit. Am Beispiel $Ca_3Ga_2Ge_{2.3}Si_{0.7}O_{12}:Tb_{0.1}$ wurde versucht, die Reaktionszeit durch eine Temperaturerhöhung auf 1300° zu verkürzen. Dies hatte zur Folge, das das Präparat geschmolzen ist; es entstand ein farbloses Glas. Einen Überblick über die Darstellungsbedingungen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1 Darstellungsbedingungen der Granate $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ bei T=1200°C

x	Al	Ga	Sc	Y
0	1 x 24 h	3 x 24 h	7 x 24 h	7 x 24 h
0.2	2 x 24 h	4 x 24 h		
0.4	2 x 24 h	8 x 24 h	12 x 24 h	12 x 24 h
0.6		15 x 24 h		

2.1.2 Umsetzungen mit Flußmittel

Nachdem sich bereits nach ersten Versuchen zeigte, daß bei Einsatz von Fluoriden LnF_3 statt Ln_2O_3 bzw. $Ln_2O_{3.5}$ (Ln=Pr und Tb) die Kathodolumineszenzeigenschaften verbessert werden (vgl. Abschn. 2.8.5), wurden die Aktivatoren von nun an ständig als LnF_3 zugesetzt. Das übrige Verfahren (vgl. Abschn. 2.1.1) blieb ungeändert. Die Gesamtreaktionszeit ließ sich durch den Einsatz von LnF_3 nicht nennenswert beeinflussen.
Da die allermeisten Reaktionen auf die hier beschriebene Weise durchgeführt wurden, werden in den sich anschließenden Kapiteln stets nur solche Präparate miteinander verglichen, die mittels Flußmittel dargestellt worden sind.
In allen anderen Fällen wird jeweils ausdrücklich darauf hingewiesen, daß unterschiedliche Präparationsmethoden zugrunde liegen.

2.1.3 Naß-/Trockenverfahren

Für die nach dieser Methode dargestellten Granate wurden zunächst die Ausgangsverbindungen $CaCO_3$, Ga_2O_3, Ln_2O_3 und GeO_2 stöchiometrisch eingewogen. Bei einer Ansatzgröße von 1/400 Mol konnten nach Erhitzen mit 10 ml 17,5%-iger Salpetersäure alle Komponenten außer GeO_2 in Lösung gebracht werden. Aluminium wurde in Form einer $Al(NO_3)_3$-Lösung zugesetzt, Silicium nach Zugabe von 10 ml Ethanol, um eine vollständige Mischbarkeit zu erreichen, als Tetraethylorthosilikat. Bei Zugabe von einem Überschuß an 15%-igem Ammoniak (ca. 20 ml) bildet sich sofort ein dicker, weißer Niederschlag. Anschließend wird noch eine zeitlang gerührt, um eine gute Durchmischung auch mit der nicht gelösten Komponente GeO_2 zu erreichen, das überstehende Lösungsmittel dann bei 70°C innerhalb 2 Tagen verdampft. Die weitere Temperaturerhöhung auf 200 beziehungsweise 400°C erfolgte jeweils in 2 Stunden, dabei konnte der größte Teil an Ammoniumnitrat entfernt werden. Nach Überführung des Rückstands in einen Korundtiegel wurde die Temperatur innerhalb 2 Stunden auf 700°C gesteigert, das weitere

Temperprogramm entspricht dem der Festkörperreaktion. Ein Vergleich mit den Reaktionsbedingungen der Festkörperreaktion ergab, daß hier die Glühzeit bei 1200°C erheblich gesenkt werden konnte, um homogene Präparate zu erhalten. Tabelle 2 zeigt die Reaktionszeiten zweier Verbindungen. Zum Vergleich werden die Reaktionszeiten der Festkörperreaktionen mit angeführt.

Tabelle 2 Reaktionszeiten bei 1200°C

Verbindung	t_r (Naß/Trocken)	t_r (Festkörper)
$Ca_3Ga_2Ge_{2,6}Si_{0,4}O_{12}:Tb_{0,04}$	3 x 24 h	8 x 24 h
$Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Tb_{0,1}$	2,5 h	1 x 24 h

Da die Kathodolumineszenzeigenschaften bei den mittels dieser Methode dargestellten Verbindungen unverändert geblieben sind, beziehungsweise sich verschlechtert haben (vgl Abschn. 2.8.5), wurde das Festkörperverfahren mit Flußmittel für die überwiegende Mehrheit der Präparate beibehalten.

2.2 Liste der dargestellten Präparate

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die dargestellten Präparate. Falls keine Anmerkungen gemacht sind, handelt es sich um Granate nach dem Herstellungsverfahren gemäß Abschnitt 2.1.2 (Umsetzung mit Flußmittel).

Tabelle 3 Liste der dargestellten Präparate

$Ca_3Al_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$

x	y		
0	0.05	0.1(*)	0.15
0.2		0.1	
0.4		0.1	

$Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$

x	y		
0	0.004	0.001	0.04
	0.1	0.2	
0.2	0.0004	0.0008	0.0012
	0.004	0.04	
0.3	0.004	0.04	0.1
	0.15		
0.4	0.004(**)	0.04(*)	
0.5	0.004	0.04(**)	
0.6	0.04		
0.7	0.004	0.04	
1.0	0.004(i)		

$Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_y$

Ln	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
y	0.04			0.05						
	0.004									
	0.0004									

$Ca_3Y_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$ (a)

x	y
0	0.1
0.4	0.1 (i)

$Ca_3Sc_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$

x	y
0	0.1 (i)
0.4	0.1 (i)

Daneben sind die Verbindungen $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc(i)), ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (**) und ns-$Sr_3Y_3Ge_3O_{12}:Tb_{0.02}$ entsprechend (5) hergestellt worden.

(i) = Die Präparate sind leicht verunreinigt
(*) = zusätzliche Darstellung nach dem Naß-/Trockenverfahren
(**) = zusätzliche Darstellung ohne Flußmittel
(a) = Bei den dotierten Y-Granaten wurde keine Ladungskompensation durchgeführt. Um diese Präparate zu kennzeichnen, werden sie im folgenden als "normal substituierte" Granate ns-$Ca_3Y_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.1}$ beschrieben.

Die Farbe der Pr^{3+}-aktivierten Verbindungen (y=0.1) ist schwach rosa, Nd^{3+} (y=0.1) ergibt eine schwache Violettfärbung. Die anderen Granate sind weiß.
Die verschiedenen Gitter unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit. Für M=Ga und M=Y lösen sich die Präparate in heißer konzentrierter Salzsäure. Dagegen findet man für M=Al oder M=Sc weder in Säuren (HCl,HNO_3,HBr,H_2SO_4,HCl/HNO_3=3:1) noch in Laugen ($NaOH$,NH_3) eine merkliche Löslichkeit. Bei den Lösungsversuchen wurden zuerst die konzentrierten Lösemittel, dann die mit Wasser verdünnten getestet.

2.3. Röntgenographische Untersuchungen, Gitterkonstanten, Dichten und Analysen

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben, daß in der Mehrzahl der Fälle einheitliche Granate entstanden waren. Präparate mit leichten Verunreinigungen sind in der Präparateliste (vgl. Abschn. 2.2) mit " (i) " gekennzeichnet. In dem für Routinemessungen aufgenommenen Bereich des Röntgenspektrums zwischen $2\vartheta = 25$ und 35^{o} treten zusätzliche Reflexe auf, die nicht indiziert werden können. Für M=Sc liegen sie bei 30.0 und 31.0^{o}, für M=Y bei 30.5^{o}. Ihre Intensität ist verglichen mit den Reflexen der Granatstruktur sehr gering.
Die reinen Verbindungen kristallisieren kubisch, alle Reflexe erfüllen die Auslöschungsbedingungen für ein innenzentriertes Gitter h+k+l=2n.

2.3.1 Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y)

Die Germaniumgranate sind bekannt und werden in der Literatur (2,3) beschrieben. Die Dotierung der Gitter mit Aktivatorionen ergibt eine so geringe Verschiebung der Gitterkonstante, daß sie im Rahmen der Fehlergrenze der Messung liegt.
In der Tabelle 4 sind die gefundenen Gitterkonstanten für $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc) und ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ angegeben. Zum Vergleich sind die Literaturwerte (2) für die reinen Gitter mit aufgeführt.

Tabelle 4 Gitterkonstanten a der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (in Å)

M	a (gef.)	a($Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ nach (2))
Al	12.111	12.120
Ga	12.253	12.251
Sc(i)	12.498	12.504
ns-Y	12.796	12.805

(i)= Präparat ist leicht verunreinigt
Die Genauigkeit beträgt a=± 0.005 Å

Abbildung 2 zeigt exemplarisch eine Röntgenaufnahme von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0,04}$ im Bereich $90^o > 2\vartheta > 15^o$, die Indizierung erfolgt in Tabelle 5.

Abb.: 2 Röntgenaufnahme von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0,04}$

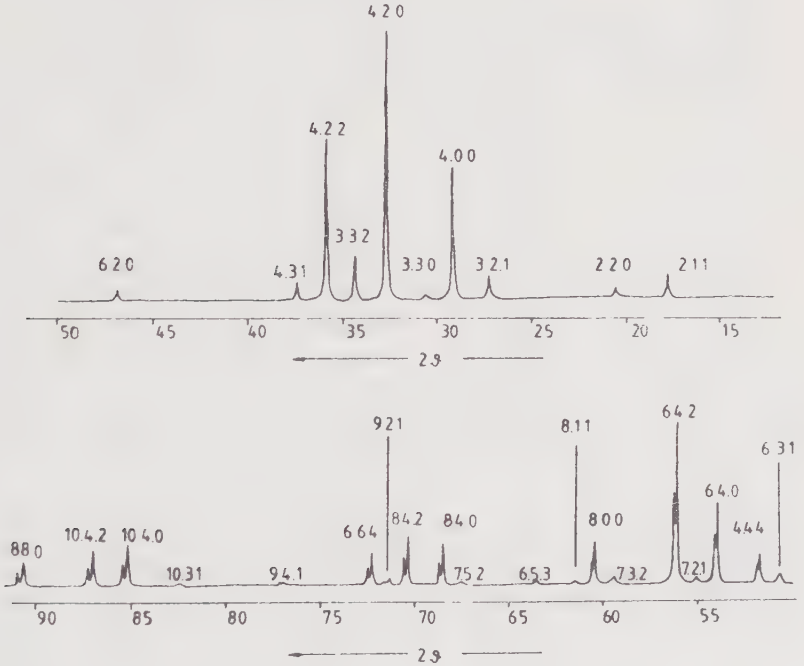


Tabelle 5 Indizierung von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0,04}$ (a=12.253 Å)
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung
(Die α_2-Reflexe sind nicht tabelliert)

Int.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	$\sin^2\vartheta 10^4$ ber.	h	k	l	α
ss	237	237	2	1	1	-
sss	317	316	2	2	0	-
ss	556	554	3	2	1	-
st	635	633	4	0	0	-
sss	695	698	3	3	0	-
sst	789	791	4	2	0	-
s	871	870	3	3	2	-
st	951	950	4	2	2	-
ss	1030	1029	4	3	1	-
sss	1579	1580	6	2	0	1
sss	1819	1817	6	3	1	1
ss	1900	1897	4	4	4	1
s-m	2059	2055	6	4	0	1
sss	2137	2137	7	2	1	-
st	2218	2213	6	4	2	1
sss	2449	2450	7	3	2	1
s	2531	2529	8	0	0	1
sss	2608	2608	8	1	1	-
sss	2769	2770	6	5	3	-
sss	3086	3087	7	5	2	-
s	3161	3161	8	4	0	1
s	3321	3319	8	4	2	1
sss	3395	3398	9	2	1	1
s	3482	3477	6	6	4	1
sss	3875	3872	9	4	1	1
sss	4345	4347	10	3	1	1
s	4586	4584	10	4	0	1
s	4738	4742	10	4	2	1
ss	5055	5058	8	8	0	1

2.3.2 Granate $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y)

Eine Änderung der Gitterkonstanten im kleinen Bereich kann durch partielle Si-Substitution des Ge-Teilgitters erreicht werden, was eine Kontraktion zur Folge hat.

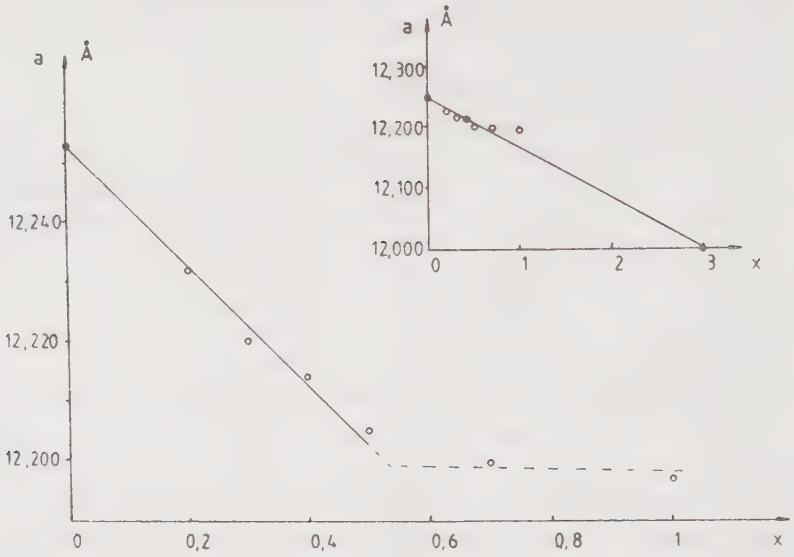
Tabelle 5 Gitterkonstanten der Präparate $Ca_3M_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.1}$

M	a (Å)	%-Abnahme gegenüber x=0
Al	12.076	0.289
Ga	12.214	0.318
Sc(i)	12.488	0.080
ns-Y(i)	12.795	0.008

(i)= Die Präparate sind leicht verunreinigt

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß lediglich der Al- bzw. Ga-Granat einen Si-Einbau ins Kristallgitter erlauben, die Sc- und Y-Präparate sind inhomogen, was sich auch in den Röntgenaufnahmen äußert (vgl Abschn. 2.3).
Da sich die Lumineszenzeigenschaften (vgl. Abschn. 2.8.4) des Aluminiumgranats durch Si-Substitution deutlich verschlechtern, wurde darauf verzichtet, hier die Einbaugrenze ins Gitter zu bestimmen. Für die Galliumpräparate $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.04}$ ist die Abhänigkeit der Gitterkonstanten von der Si-Substitution in Abbildung 3 veranschaulicht.

Abb.: 3 Gitterkonstante a in Abhängigkeit vom Si-Substitutionsgrad x für $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.04}$



Für kleine Substitutionsgrade x liegen die Gitterkonstanten annähernd auf einer Vegard'schen Geraden. Im Bereich von $x>0.5$ treten Abweichung von diesem Verhalten auf. Daß die beginnende Inhomogenität der Präparate sich erst bei Si-Konzentrationen von $x=1$ (vgl. Abschn. 2.2) im Zählrohrdiagramm äußert, liegt an der Nachweisgrenze der Messung.

2.3.3 Diskussion

Die Gitterkonstanten der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ vergrößern sich beim Übergang von M=Al über M=Ga und M=Sc zu M=Y. Dieser Effekt ist auf eine Zunahme der M^{3+}-Ionenradien ($r_{Al}3+ = 0.535$ Å ; $r_{Ga}3+ = 0.620$ Å ; $r_{Sc}3+ = 0.745$ Å ; $r_{Y}3+ = 0.90$ Å)(7) zurückzuführen. Eine Si-Substitution auf den Ge-Plätzen bewirkt im Falle von M=Al und Ga eine Volumenkontraktion aufgrund des kleineren Ionenradius des Si^{4+}-Ions ($r_{Ge}4+ = 0.39$ Å ; $r_{Si}4+ = 0.26$ Å)(7). Bei den Sc- und Y-Wirtsgittern sind aufgrund der größeren M-Radien die Tetraederplätze soweit aufgeweitet, daß kein Si mehr aufgenommen wird. Dies gilt entsprechend für den Granat $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$ mit einer noch größeren Gitterkonstanten a=13.096 Å (Literaturwert 13.085 Å (5)). Selbst bei einem geringen Substitutionsgrad von x=0.1 war es nicht möglich ein röntgenographisch einheitliches Präparat darzustellen (*).
Für $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ liegt die Si-Einbaugrenze bei etwa x=0.5. Ein weiterer Einbau läßt sich offensichtlich nur durch Druckanwendung (4) erreichen. Im Rahmen der Fehlergrenze liegt die Gitterkonstante von $Ca_3Ga_2Si_3O_{12}$ (a=12.00 Å (2)) auf der gefundenen Vegard'schen Geraden für $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ (s. Abbildung 3).

(*) Die Darstellung der Sr-Präparate erfolgte nach 2.1.1 bei einer Reaktionstemperatur von 1200°C. Die Glühzeit betrug für $Sr_3Y_2Ge_3O_{12}$ 4 x 24h. Nachdem sich für $Sr_3Y_2Ge_{2.9}Si_{0.1}O_{12}$ nach 1 x 4h und 4 x 24h keine Veränderungen mehr in den Zählrohraufnahmen ergaben, wurde die Reaktion abgebrochen.

2.3.4 Dichten und Analysen

Anhand einiger ausgewählter Präparate wurden die Dichten pyknometrisch bestimmt. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den für 8 Formeleinheiten berechneten Werten. Für die löslichen Präparate ist daneben der Ca-Gehalt flammenphotometrisch bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6 Dichten und Analysen

Präparat	Ca-Gehalt (%)		Dichte (g/cm^3)	
	ber.	gef.	ber.	gef.
$Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$			4.357	4.29 (5)
$Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Pr_{0.1}$	17.7	18.0	4.926	4.86 (5)
$Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$(i)			4.244	4.21 (5)
$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$	17.0	17.2	4.495	4.49 (5)
$Ca_3Ga_2Ge_{2.5}Si_{0.5}O_{12}:Tb_{0.04}$	18.4	18.8	4.884	4.78 (5)

(i)= Präparat leicht verunreinigt

2.4 Intensitätsberechnungen

Die Besetzung der unterschiedlichen Granatpositionen 24c, 16a und 24d in $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$ mit den einzelnen Ionensorten wurde mit Hilfe von Intensitätsberechnungen an Pulverdaten untersucht. Für $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ ergab sich mit den in Tabelle 7 angeführten Lagen unter Berücksichtigung aller gefundenen Reflexe bis $2\vartheta = 95^{\circ}$ und einem isotropen Temperaturfaktor von B=0 (für alle Atome) ein Zuverlässigkeitsfaktor (R') von 9.0 %.

Tabelle 7 Atomlagen für $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$; R.G. Ia3d

	x	y	z
2.9 Ca in 24c	11/8	0	1/4
0.1 Tb in 24c	11/8	0	1/4
2 Al in 16a	0	0	0
0.1 Al in 24d	3/8	0	1/4
2.9 Ge in 24d	3/8	0	1/4
12 O in 96h	-0.0320	0.0480	0.1505

Die Sauerstoffparameter wurden zunächst aus (8) übernommen (x= -0.0389; y= 0.0456; z= 0.1524) und entsprechend der Tabelle7 verfeinert. Eine Veränderung der Temperaturfaktoren brachte keine weitere Verbesserung des R'-Wertes. Ein für jede Atomlage nacheinander eingeführter Temperaturfaktor von 0.5 ergab jeweils eine Vergrößerung des gefundenen R'-Wertes von 9.0 % (B= 0 für alle Atome); die Abweichungen lagen zwischen 0.1 und 2.0.
Der Versuch die Oktaederplätze (16a) des Granats teilweise mit Ca^{2+}-Ionen zu besetzen resultierte in einem Anstieg von R'. Bei einem Besetzungsgrad von 25% ($\{Ca_{2.4}Al_{0.5}Tb_{0.1}\}[Ca_{0.5}Al_{1.5}](Ge_{2.9}Al_{0.1})O_{12}$) stieg der Zuverlässigkeitsfaktor auf 11.9 % bei 50% Besetzung ($\{Ca_{1.9}Al_{1.0}Tb_{0.1}\}[Ca_{1.0}Al_{1.0}](Ge_{2.9}Al_{0.1})O_{12}$) auf R'= 17.3 %. Aufgrund der Radienverhältnisse von Ca^{2+}, Al^{3+} und Tb^{3+} (7) kann deshalb davon ausgegangen werden, daß der Aktivator vorwiegend die Dodekaederplätze im Granat $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ besetzt. Die gefundenen und berechneten Intensitäten (mit den Lagen aus

Tabelle 7) finden sich in der Tabelle 8.

Tabelle 8 Röntgeninterferenzen von $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung; a= 12.111 Å
Beobachtete (I_o) und berechnete (I_o) Intensitäten

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α	h k l	I_o	I_c
246	243	-	2 1 1	78	83
326	324	-	2 2 0	68	68
570	567	-	3 2 1	76	74
653	648	-	4 0 0	235	243
724	728	-	4 1 1	8	0
813	810	-	4 2 0	977	1000
894	891	-	3 3 2	109	115
976	972	-	4 2 2	209	194
1057	1057	-	4 3 1	52	50
	1216	-	5 2 1	0	3
1301	1296	-	4 4 0	59	48
1542	1539	-	5 3 2/6 1 1	20	11
	1622	-	6 2 0	0	2
	1703	-	5 4 1	0	1
1866	1864	-	6 3 1	27	22
1948	1945	-	4 4 4	186	185
2028	2026	-	5 4 3	7	2
2107	2106	1	6 4 0	308	309
2188	2184	-	6 3 3/5 5 2 7 2 1	27	10
2268	2265	1	6 4 2	277	290
2512	2508	-	6 5 1/7 3 2	33	23
2594	2589	1	8 0 0	107	111
	2676	-	7 4 1/8 1 1	0	6
	2757	-	8 2 0/6 4 4	0	2
2835	2831	-	6 5 3	25	18
	2919	-	8 2 2/6 6 0	0	7
	3000	-	7 4 3/8 3 1	0	2
3158	3155	-	7 5 2	21	12

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α	h k l	I_o	I_c
3240	3236	1	8 4 0	75	70
3253	3252	2			
3400	3398	1	8 4 2	189	187
3413	3415	2			
3483	3479	1	9 2 1/7 6 1	13	18
			6 5 5		
3565	3560	1	6 6 4	56	54
3576	3577	2			
	3649	-	8 5 1/7 5 4	0	5
	3811	-	7 6 3/9 3 2	0	8
	3892	-	8 4 4	0	2
3968	3964	1	8 5 3/9 4 1	22	16
	4136	-	10.1.1/7 7 2	0	5
4207	4207	1	8 6 2/10.2.0	44	32
4226	4228	2			
	4298	-	9 4 3	0	1
	4460	-	9 5 2/10.3.1	0	4
			7 6 5		
4695	4692	1	8 6 4/10.4.0	170	178
4712	4715	2			
	4784	-	10.3.3/9 6 1	0	1
4856	4854	1	10.4.2	65	72
4874	4878	2			
	5108	-	9 6 3/10.5.1	0	1
			11.2.1		
5179	5178	1	8 8 0	76	78
5201	5203	2			

Für ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$:$Tb_{0.1}$ sollte nun gezeigt werden, daß in diesem Fall der Aktivator hauptsächlich die Oktaederplätze einnimmt, beziehungsweise daß ein teilweiser Platztausch der Ca^{2+}- und Y^{3+}-Ionen zu einer Verkleinerung des Zuverlässigkeitsfaktors R' führt.
Mit den aus dem Röntgenspektrum ermittelten Intensitäten der einzelnen Reflexe und den in Tabelle 9 angegebenen Atomlagen wurde ein R'-Wert von 28.5 % bestimmt (B=0 für alle Atome). Tabelle 10 zeigt die gefundenen und berechneten Intensitäten bis zu einem 2ϑ-Wert von 50^o.

Tabelle 9 Atomlagen für ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$:$Tb_{0.1}$; R.G. Ia3d

	x	y	z
3 Ca in 24c	11/8	0	1/4
1.9 Y in 16a	0	0	0
0.1 Tb in 16a	0	0	0
3 Ge in 24d	3/8	0	1/4
12 O in 96h	-0.0320	0.0480	0.1505

Tabelle 10 Röntgeninterferenzen von ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$:$Tb_{0.1}$
Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung; a= 12.796 Å
Beobachtete (I_o) und berechnete (I_o) Intensitäten

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α	h k l	I_o	I_c
218	218	-	2 1 1	65	107
291	291	-	2 0 0	57	191
509	510	-	3 2 1	74	96
582	583	-	4 0 0	499	666
726	728	-	4 2 0	850	1000
797	801	-	3 3 2	164	133
869	873	-	4 2 2	846	862

$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ gef.	ber.	α	h	k	l	I_o	I_c
944	946	-	4	3	1	71	54
	1091	-	5	2	1	0	1.8
	1164	-	4	4	0	0	3.5
1376	1380	1	5	3	2/6 1 1	21	0.4
1454	1453	1	6	2	0	66	90
	1530	-	5	4	3	0	0.6
1666	1670	1	6	3	1	24	28
1741	1744	1	4	4	4	82	72

Durch Platztauschversuche ($\{Ca_2Y\}[CaY_{1.9}Tb_{0.1}](Ge_3)O_{12}$) erhöht sich R' auf 40.5 %.

Auch die Änderung der Temperaturfaktoren für jedes Atom (B= 1) ergab jeweils eine geringfügige Verschlechterung; die so errechneten R'-Werte lagen alle zwischen 28.5 und 30.0 %.

Aufgrund dieser Ergebnisse erschienen weitere Rechnungen nicht sinnvoll, eine Aussage über die Lage des Aktivators läßt sich damit nicht treffen.

2.5 Schwingungsspektren (9-14)

Die Granatstruktur besitzt die Raumgruppe Ia3d-O_h^{10}(9). Die aus acht Formeleinheiten bestehende kristallographische Elementarzelle ist doppelt so groß wie die spektroskopische Elementarzelle.
Mit Hilfe der Tabellen von Adams und Newton (10) wurde eine Faktorgruppenanalyse durchgeführt. Unter der Annahme, daß alle Elementarzellen in Phase schwingen (k=0), resultieren 240 Schwingungsfreiheitsgrade. Die irreduziblen Darstellungen für die einzelnen Atomlagen (11) sind in der folgenden Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9 Anzahl und Rasse der Schwingungen des Granats $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (Ia3d-O_h^{10})

Atome	Lage	Rasse	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
M	8a		0	0	0	0	0	1	1	2	3	3
Ca	12c		0	0	0	3	3	0	0	0	3	3
Ge	12d		0	1	1	2	3	1	0	1	3	2
O	48h		3	3	6	9	9	3	3	6	9	9
Γ_{gesamt}			3	4	7	14	15	5	4	9	18	17

Eine Schwingung der Rasse T_{1u} ist mit den drei Translationsfreiheitsgraden verknüpft und kann deshalb abgezogen werden. Aufgrund der sich nur wenig unterscheidenden Wertigkeit der Metallkationen der Gitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y) lassen sich keine weiteren Separationsansätze durchführen. Es bleiben nach (12) 237 optisch aktive Grundschwingungen, die sich wie folgt zusammensetzen:

$$\Gamma_{vib} = 3\,A_{1g}\,(R) + 4\,A_{2g} + 7\,E_g\,(R) + 14\,T_{1g} + 15\,T_{2g}\,(R) + 5\,A_{1u} + 4\,A_{2u} + 9\,E_u + 17\,T_{1u}\,(IR) + 17\,T_{2u}$$

(R)= ramanaktiv
(IR)= IR-aktiv

In den Abbildungen 4 und 5 sind die Schwingungsspektren der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) dargestellt.

Abb.: 4 IR/FIR-Spektren der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

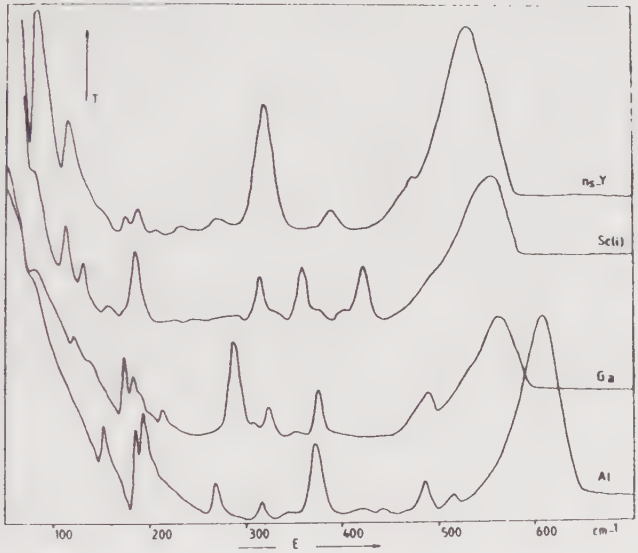
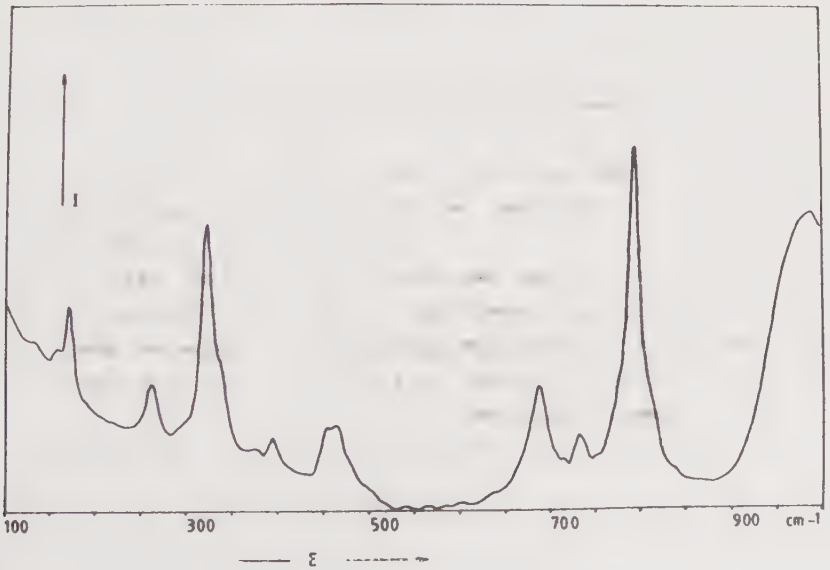


Abb.: 5 Ramanspektrum von ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$



Ein Ramanspektrum konnte nur für den Fall der ns-Y-Verbindung aufgenommen werden, die anderen Gitter (M= Al,Ga,Sc) zeigen keinen Ramaneffekt.

Wegen der Vielzahl der zu erwartenden Schwingungen wird eine Zuordnung der Raman- und IR/FIR-Spektren stark erschwert.

Obgleich keine Zuordnung der einzelnen Banden getroffen wird, lassen sich durch Vergleich der IR/FIR-Spektren im Bereich zwischen 50 und 700 cm^{-1} Unterschiede erkennen, die sich in der Reihe Al,Ga,Sc und ns-Y kontinuierlich entwickeln. So ist eine Verschiebung des gesamten Spektrums zu kürzeren Wellenzahlen beim Übergang von M= Al zu M= ns-Y festzustellen. Für den Al-Granat treten Schwingungsbanden zwischen ca. 150 und 580 cm^{-1} auf, im Spektrum der ns-Y-Verbindung erstreckt sich der Bereich der Banden von ca. 80 bis 480 cm^{-1}. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Massenzunahme der M-Ionen in der oben genannten Reihenfolge und der damit verbundenen Absenkung der Schwingungsenergie.

2.6 Diffuse Reflexionsspektren

2.6.1 Allgemeines

Diffuse Reflexionsspektren wurden in einem Bereich von 2500 bis 325 nm und bei ausgewählten Beispielen bis 200 nm gemessen.
Im kurzwelligen Teil der Spektren ist eine starke optische Absorption zu erwarten, die der Bandkante des reinen Wirtsgitters entspricht. Die Steilheit der Absorptionskurve im Spektrum erlaubt außerdem eine Aussage über Kristallbaugitterfehler beziehungsweise die Gegenwart von Verunreinigungen. Bei Dotierung mit Selten Erd Ionen Ln^{3+} treten zusätzlich deren f—>f, f—>d und charge-transfer Übergänge auf.
Zur Bestimmung der Absorption der reinen Wirtsgitter gelangten zunächst die nichtaktivierten Präparate zur Messung. Um die Störung der reinen Gitter durch Aktivatorionen auszugleichen wurde eine kleine Menge (y=0.1) Y^{3+}-Ionen eingebaut. Zur Vereinheitlichung der Darstellungsmethode geschah dies unter Verwendung von YF_3 als Flußmittel (vgl. Abschn. 2.1.2).

2.6.2 Wirtsgitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,Y) und $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}$

Die diffusen Reflexionsspektren der nichtaktivierten Gitter sind nachfolgend abgebildet.

Abb. : 6 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Sc,ns-Y)

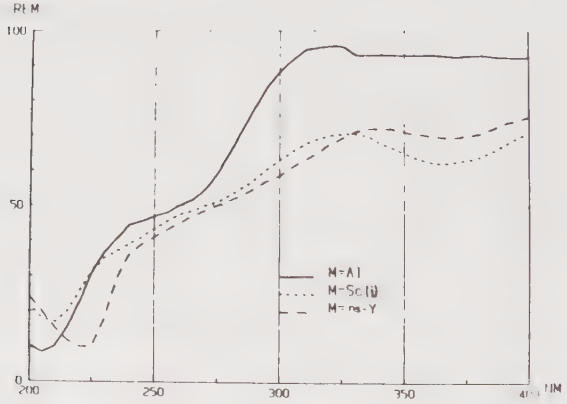
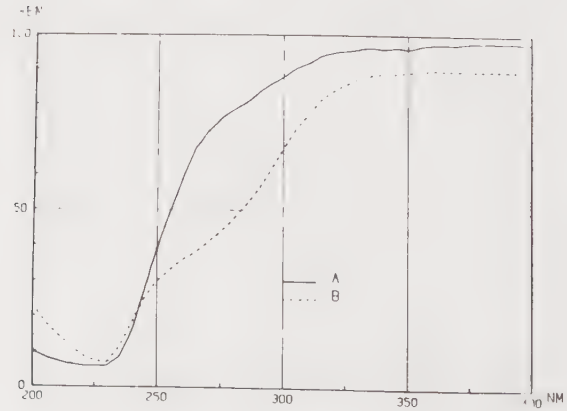


Abb.: 7 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (A) und $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Y_{0.1}$ (B)



Wie aus den Abbildungen 6 und 7 zu ersehen, hat $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ einen relativ steilen Anstieg zur Bandkante bei 230 nm. Für die undotierte, Y-freie Verbindung $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ liegt die Bandkante bei 225 nm, es treten keine weiteren Absorptionen auf.
Am Beispiel des Ga-Gitters wurde der Einfluß der Si-Substitution auf das Absorptionsverhalten untersucht. Gegenüber x=0 tritt eine zusätzliche energiearme Schulter auf. Da für Silikate im Spektralbereich zwischen 250 und 350 nm keine Absorptionsbanden zu erwarten sind, handelt es sich offensichtlich um Absorptionen von Gitterfehlern.
Auch die anderen Kristallgitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Sc,ns-Y) zeigen neben der Bandkante zusätzliche Absorptionen. Besonders auffällig ist der schleppende Anstieg zur Bandkante im Fall der Sc- und ns-Y-Präparate. Beide besitzen eine weitere Bande im Spektrum bei 370 nm; die Intensität für M=Sc ist vergleichsweise intensiver. Das Al-Präparat hat eine ausgeprägte Vorbande bei 270 nm. Die Bandkante liegt bei 205 nm; für den Al-Granat $Y_3Al_5O_{12}$ wird in der Literatur (15) hierfür ein Wert von 180 nm angegeben.
Eine Zusammenfassung über die Lage und Zuordnung der Banden gibt die nachfolgende Tabelle.

Tabelle 11 Absorptionen von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) und $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Y_{0.1}$

Präparat	Lage der Bandkante (nm)	zusätzliche Absorptionen (nm)	
$Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$	205	270	
$Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$	230		
$Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (i)	215	250-330	370
ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$	225	250-330	370
$Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Y_{0.1}$	230	275	

2.6.3 Diskussion der diffusen Reflexionsspektren der nichtaktivierten Wirtsgitter

Die verschiedenen, hier behandelten Wirtsgitter zeichnen sich durch ein stark unterschiedliches Absorptionsverhalten aus.
Das diffuse Reflexionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ läßt aufgrund der steilen Bandkante auf einen relativ regulären Kristallbau schließen. Bereits durch geringe Mengen von Fremdionen (Si-Substitution) wird das Gitter derart gestört, daß zusätzliche Energieabsorption durch Gitterfehler auftreten kann. Wie sich zeigte, ist dies möglicherweise von entscheidendem Einfluß bei der Lichtausbeute der Kathodolumineszenz (vgl. Abschn. 2.8.7.3).
Die zusätzlichen Absorptionen der anderen Gitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) werden ebenfalls Gitterfehlern des Kristalls zugeschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Bandenlagen (270 nm für M=Al, 250-330 nm und 370 nm für M=Sc und ns-Y) sind verschiedene Sorten von Defekten anzunehmen. Der schleppende Anstieg zur Bandkante der Sc- und ns-Y-Präparate erlaubt keine genaue Bestimmung der Bandenlage im Bereich zwischen 250 und 330 nm.
In der Literatur werden ebenfalls Defektstrukturen von Granaten beschrieben und theoretische Modelle zur Erklärung ihrer Ursache abgeleitet. Rotman et al. (16) findet für einen Einkristall von $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ dem Anstieg zur Bandkante eine optische Absorption bei 400 nm vorgelagert, deren Bandenintensität von den Reaktionsbedingungen abhängt. Wird der Kristall in reinem Sauerstoff getempert so nimmt die Intensität zu. Dagegen tritt im Fall reduzierender Reaktionsbedingungen ($CO_2/CO=100/1$) eine fast vollständige Abnahme auf. Nach dem von Rotman abgeleiteten Modell sind folgende Reaktionsschritte zur Erklärung nötig:

1) $O_o \longleftrightarrow V_o^{\cdot\cdot} + 2e' + 1/2\ O_2$

Bildung einer zweifach ionisierten Sauerstoffleerstelle $V_o^{\cdot\cdot}$ (17) durch Überführung eines Kristallsauerstoffatoms O_o in die Gasphase.

2) O_O <——> e' + h

Thermische Bildung eines Elektronen-Loch Paars.

3) Ladungsbilanz:

$$n + [A'] = p + 2\,[V_O^{\cdot\cdot}]$$

n= Anzahl der Elektronen
[A']= Konzentration der einfach negativ geladenen Akzeptor-Verunreinigungen
p= Anzahl der Löcher

Die Absorptionsbande bei 400 nm wird ursachsweise einem optischen Übergang innerhalb eines O^- -Zentrums (einem an einem O^{2-} -Ion lokalisierten Loch) zugeordnet. Im Fall reduzierender Reaktionsbedingungen werden diese Löcher (O^- -Zentren) zu O^{2-}, die Ursache der Absorption verschwindet.
Andere Defekte werden im Granat $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ($YAG:Ce^{3+}$) (15) beschrieben. Neben den Absorptionsbanden von Ce^{3+} bei 340 und 460 nm werden zum einen nichtleuchtende Defekte (Absorption zwischen 200 und 300 nm) und leuchtende Defekte (Absorption 225 und 270 nm; Emission 300 nm) beobachtet. Robbins (18) postuliert einen Energietransfer der leuchtenden Defekte auf den Aktivator Ce^{3+}. Im Gegensatz zur Absorption von $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ wurden bei $YAG:Ce^{3+}$ Elektronen auf Sauerstoffleerplätzen für die leuchtenden Defekte verantwortlich gemacht. Sowohl die Ce^{3+}-Emission, als auch die Defektemission bei 300 nm verbessert sich nach einer reduktiven Behandlung des Granats. Dagegen nimmt die Absorption der nichtleuchtenden Defekte nach Reduktion ab.
Um eine Aussage über die Art der Defekte des Systems $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ zu treffen, wurden die Präparate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Ga,Sc) 2 Stunden bei 1000°C unter reduzierenden Bedingungen (Ar/H_2=93/7) getempert. Der Vergleich der anschließend aufgenommenen diffusen Reflexionsspektren mit den Spektren der Präparate, die an Luft dargestellt worden sind, ergab keine Unterschiede.

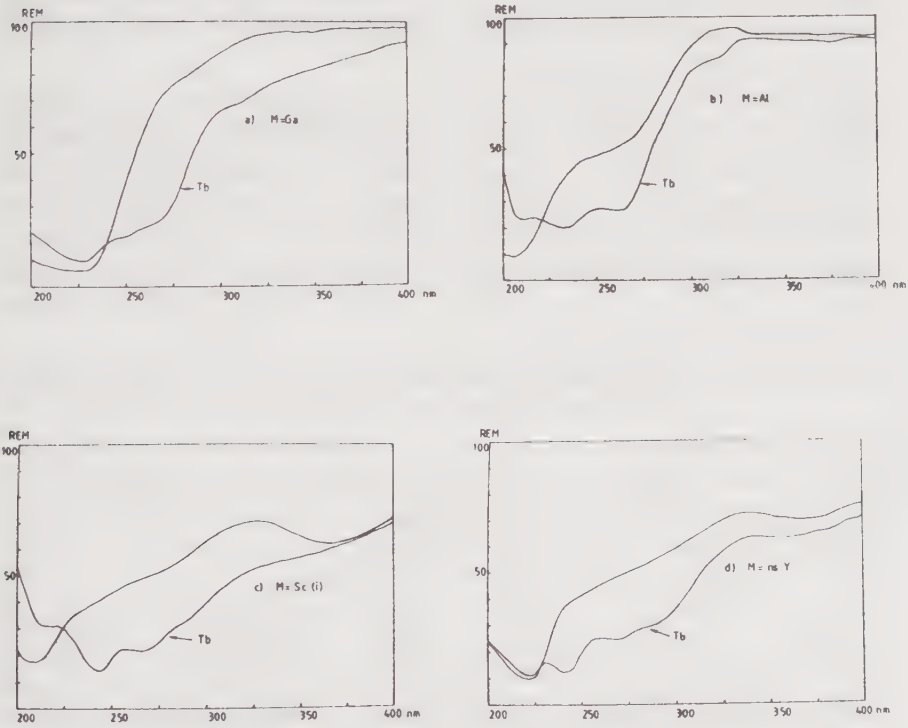
Bei der Gegenüberstellung der aus der Literatur entnommenen Ergebnisse mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1) Für den Einkristall $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}$ wird ein anderes Absorptionsverhalten gemessen (16) als für die hier untersuchten Pulver. Der Anstieg zur Bandkante beginnt mit ca. 400 nm bei wesentlich längeren Wellenlängen als bei dem in dieser Arbeit untersuchten Präparat (Anstieg ab ca. 300 nm; vgl. Abb. 6). Dadurch ist anzunehmen, daß auch die Defektstrukturen verschiedene Ursachen haben und somit nicht miteinander verglichen werden können.
2) Die bei YAG:Ce^{3+} gefundenen leuchtenden und nichtleuchtenden Defekte absorbieren zwischen 200 und 300 nm, in einem Bereich wo auch für die Systeme $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Sc,ns-Y) Defektabsorptionen angenommen werden.
Da sich allerdings das Absorptionsverhalten nach Reduktion nicht verändert hat, ist auch für diesen Fall zu folgern, daß die gefundenen Fehlstellen von anderer Natur sein müssen, als die in der Literatur beschriebenen.

2.6.4 Diffuse Reflexionsspektren der Tb^{3+}-aktivierten Wirtsgitter

Bei der Aktivierung der Wirtsgitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) mit Tb^{3+} tritt im kurzwelligen Bereich eine Überlagerung der Gitterabsorption (vgl. Abschn. 2.6.2) mit den breitbandigen f—>d Übergängen des Tb^{3+}-Termsystems auf.

Abb.: 8 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ im Bereich 200 bis 400 nm



In jeder der Abbildungen 8a) bis 8d) wurde jeweils das Absorptionsspektrum des Tb^{3+}-aktivierten und des nichtaktivierten Granats zusammen dargestellt, um die auftretenden Unterschiede besser zu verdeutlichen.

Für $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (Abb. 8a) ergibt sich gegenüber der nichtaktivierten Verbindung keine Veränderung bezüglich der Lage der Bandkante bei 230 nm. Eine ausgeprägte Schulter bei 270 nm und eine intensitätsschwache Schulter bei 315 nm treten zusätzlich auf. Der Anstieg zur Bandkante erfolgt weiter langwellig ab ca. 400 nm.

Die Al-Verbindung $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ hat vier Absorptionsmaxima (210,230,270 und 315 nm). Die Bandkante ist mit 210 nm gegenüber dem reinen Wirtsgitter (205 nm) geringfügig nach längeren Wellenlängen verschoben. Der Anstieg zur Absorptionskante bei 300 nm ist für beide Spektren etwa gleich.

Sowohl für die Sc- als auch für die ns-Y-Präparate ist die Absorption derart schleppend, daß im Bereich zwischen 280 und 400 nm eine genaue Bestimmung der Bandenlagen nicht möglich ist. Gegenüber den nichtaktivierten Wirtsgittern sind Absorptionen bei 270 und 240 nm zu beobachten.

Die anschließende Tabelle stellt eine Auswertung der Ergebnisse dar.

Tabelle 12 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ im Bereich 200 bis 400 nm

M	Bandkante (nm)	zusätzliche Absorptionen (nm)			
Al	210	230(*)	270	315	
Ga	230		270	315	
Sc (i)	215	240(*)	270	280-325	350-400
ns-Y	225	240(*)	270	280-325	350-400

(*) Diese Banden werden dem Aktivator Tb^{3+} zugeschrieben; sie sind in den Anregungsspektren nicht vorhanden

Die möglichen Ursachen für das Auftreten von mehreren breitbandigen Terbiumabsorptionen werden nach Vergleich der Ergebnisse der Photolumineszenz gemeinsam mit diesen diskutiert (vgl. Abschn. 2.7.6.1)

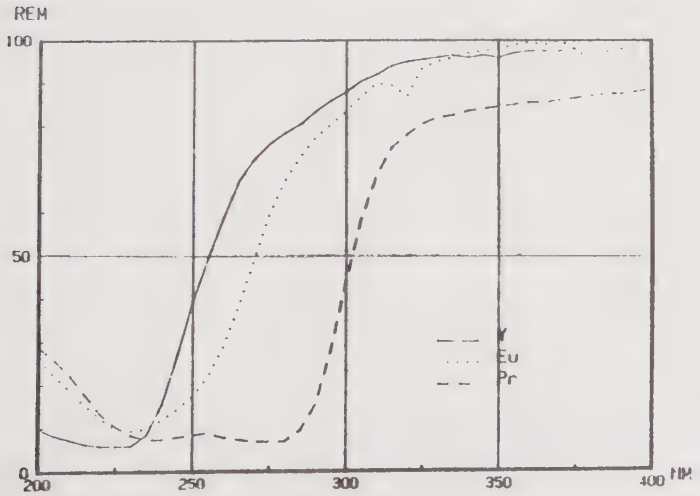
Im Bereich 325 bis 2500 nm liegen die f⟶f Absorptionslinien des Tb^{3+}-Termsystems. Für die Reihe $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) gibt es keine Unterschiede bezüglich Lage und Intensität der Banden. Das diffuse Reflexionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ wird deshalb beispielhaft zusammen mit den Spektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_{0.1}$ im folgenden Abschnitt 2.6.5 behandelt.

2.6.5 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_{0.1}$

Neben Tb^{3+} wurden auch andere Seltene Erden Ln^{3+} (Ln= Pr,Nd,Sm,Eu,Dy,Ho,Er,Tm und Yb) als Aktivatoren ins Wirtsgitter $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ eingebaut und bezüglich ihrer optischen Eigenschaften untersucht.

Im UV-Gebiet (200 bis 400 nm) ist zusätzlich zur Gitterabsorption für Pr^{3+} ein f⟶d und für Eu^{3+} ein charge-transfer Übergang zu erwarten (Abb. 9).

Abb.: 9 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_{0.1}$ (Ln= Pr und Eu) und $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$



Für Pr^{3+} ist die Lage der f—>d Bande mit 280 nm gut bestimmbar und in Übereinstimmung mit dem Anregungsspektrum (vgl. Abschn. 2.7.5.1)

Der erste charge-transfer Übergang O—>Eu^{3+} liegt mit 260 nm (aus Anregungsspektrum; vgl. Abschn. 2.7.5.1) zu knapp unter der Bandkante des reinen Wirtsgitters um noch getrennt aufgelöst zu werden. Um zu zeigen, daß tatsächlich Energie in diesem Bereich absorbiert wird, wurde das Spektrum des nichtaktivierten Granats $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ zum Vergleich in die Abbildung 9 mitaufgenommen. Aus einer Gegenüberstellung mit dem Spektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu_{0.1}$ geht die im Eu^{3+}-Spektrum vorhandene breite Absorption bei 260 nm klar hervor. Die im Spektrum erkennbaren f—>f Übergänge von Eu^{3+} zwischen 300 und 400 nm werden zusammen mit den weiteren Übergängen bis 2500 nm in Abbildung 10 zugeordnet.

Alle anderen Aktivatoren (Nd,Sm,Dy,Ho,Er,Tm und Yb) besitzen im kurzwelligen Spektralbereich keine zusätzlichen, der Gitterabsorption vorgelagerten Banden. Erstere entspricht der von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (vgl. Abschn. 2.6.2).

Die linienhaften $4f^n$—>$4f^{n'}$ Banden der Seltenen Erdionen treten im längerwelligen Teil der Spektren auf (Abb. 10). Aufgrund des Paritätsverbots ist mit einer relativ geringen Intensität zu rechnen.

Abb.: 10 Diffuse Reflexionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_{0.1}$ (Pr,Nd,Sm,Eu,Tb,Dy,Ho,Er,Tm und Yb) im Bereich 2500 bis 325 nm. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte nach 19-23. GZ= Grundzustand

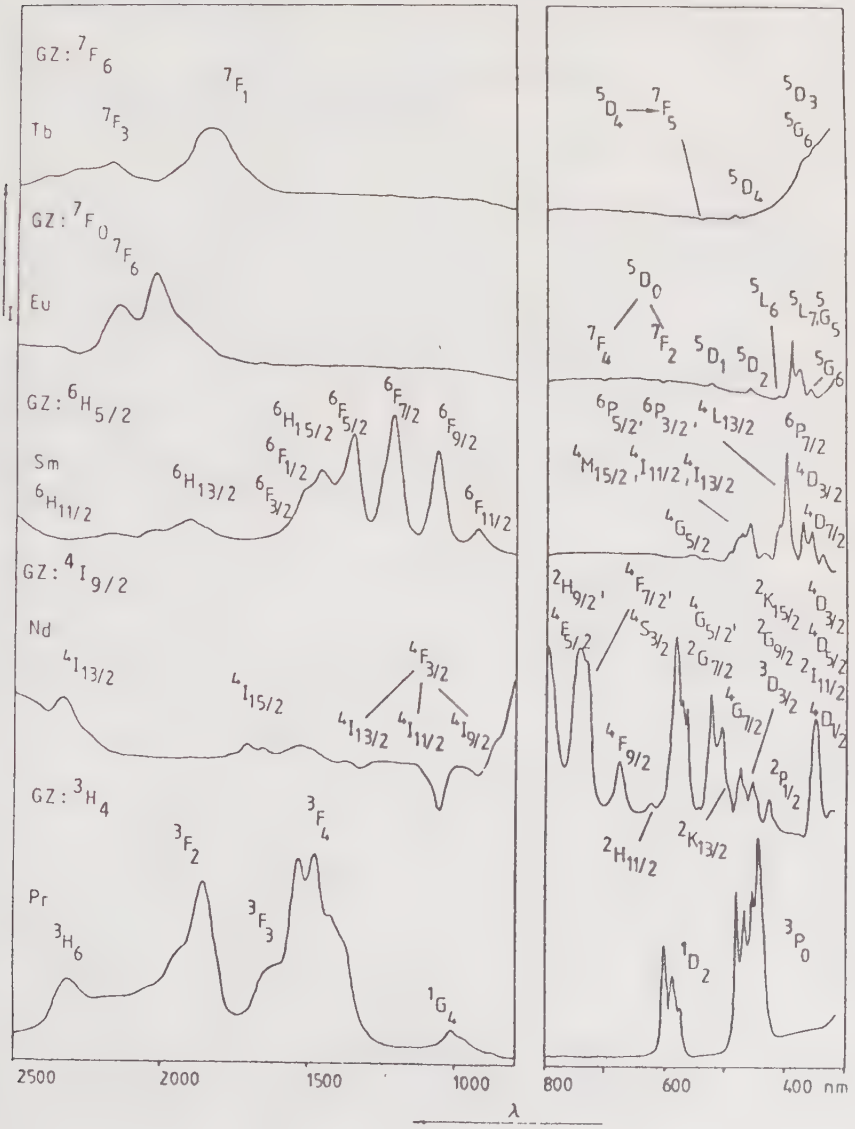
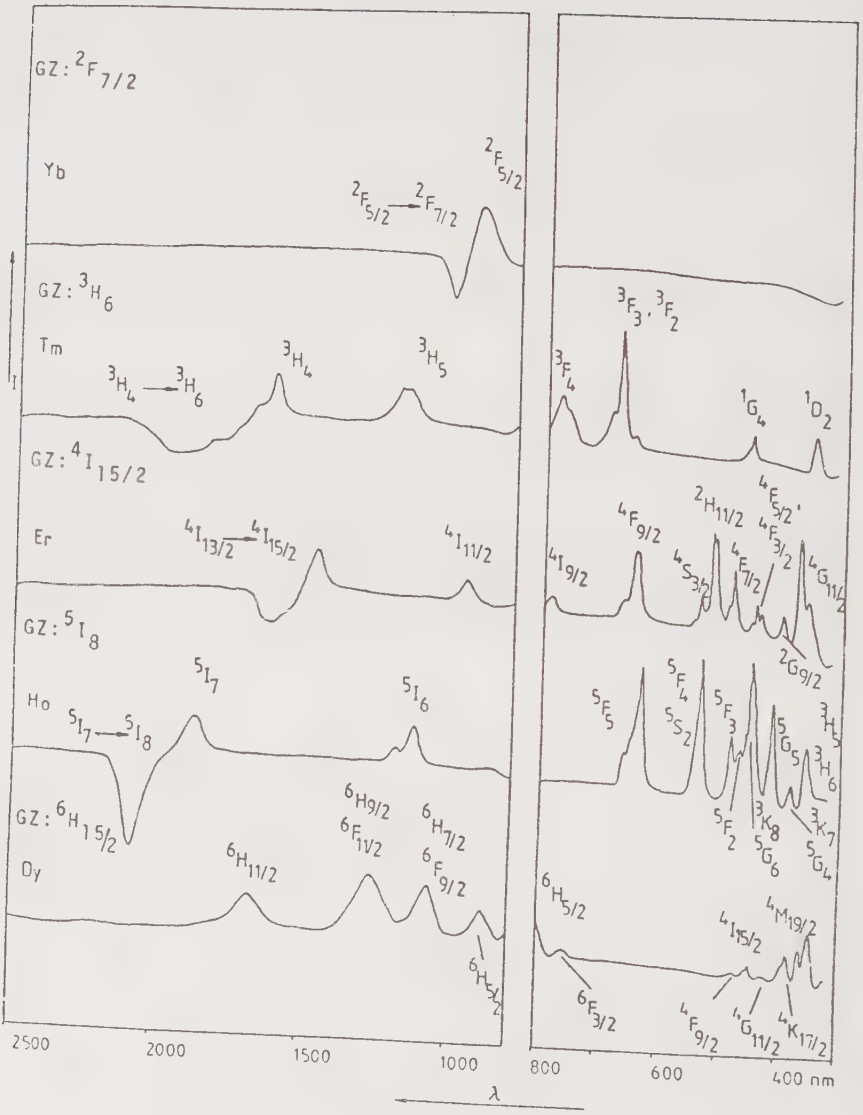


Abb.: 10 Fortsetzung



Im sichtbaren Gebiet sind neben den Absorptionslinien für Eu^{3+} und Tb^{3+} auch Emissionen zu beobachten, allerdings von äußerst schwacher Intensität. Die Aktivatoren Nd,Ho,Er,Tm und Yb zeigen Emissionsübergänge im nahen IR, die aus Zeitgründen nicht in Photolumineszenz untersucht wurden.

2.6.6 Einfluß der Präparationsmethode auf die diffusen Reflexionsspektren

Ein Vergleich der diffusen Reflexionsspektren von Präparaten gleicher Zusammensetzung, die unter verschiedenen Bedingungen dargestellt wurden, ergab, daß die Darstellungsmethode einen Einfluß auf das Absorptionsverhalten der Präparate hat.
Dies äußert sich im Anstieg der Absorptionskurve zur Bandkante. Beispielhaft sind die Verbindungen $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.004}$ und $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$ untersucht worden. Jedes der Präparate wurde einmal mit, ein anderes mal ohne Flußmittelzusatz dargestellt. Die Unterschiede sind in den folgenden Abbildungen erkennbar.

Abb.: 11 Absorptionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.004}$

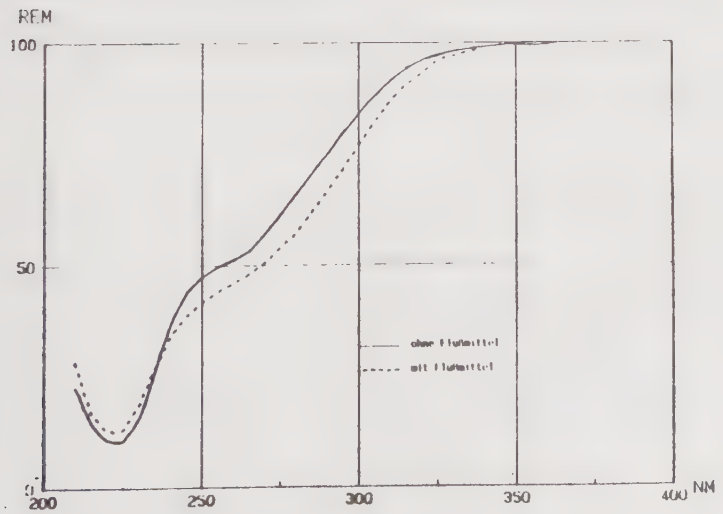
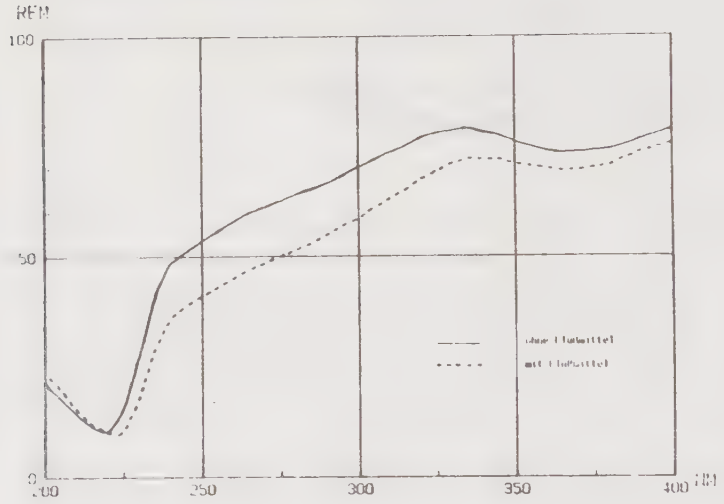


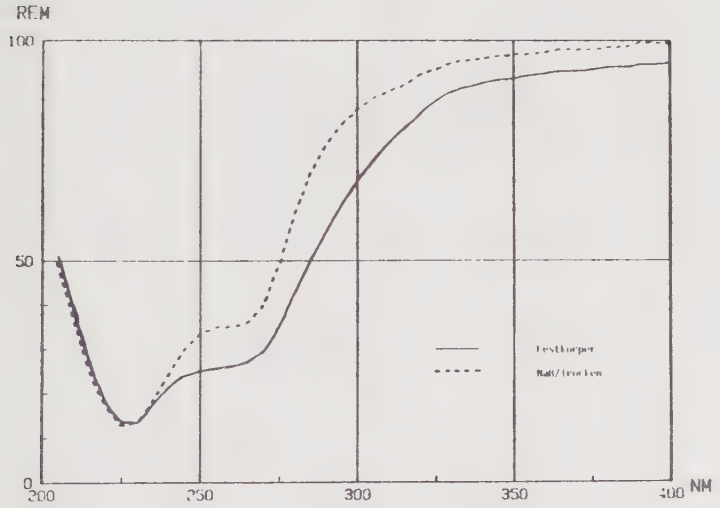
Abb.: 12 Absorptionsspektren von $Ca_3Y_2Ge_3O_{12}$



In beiden Fällen tritt durch den Einsatz von Flußmittel vermehrte Absorption im energiearmen Teil des Spektrums auf, wobei der Effekt beim Ga-Präparat vergleichsweise gering ist. Im Rahmen der Meßgenauigkeit bleiben die Bandenlagen konstant. In beiden Fällen hat der Anteil an Gitterfehlern bei der Verwendung von Flußmittel zugenommen (vgl. Abschn. 2.6.4)

Auch beim Übergang von der Festkörperreaktion (mit Flußmittel) zur Naß-/Trockenreaktion ergeben sich deutliche Unterschiede im Absorptionsverhalten. Das Festkörperpräparat $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.04}$ weist im energiearmen Teil mehr Absorption auf (Abb. 13). Die Absorptionskurven verlaufen im Bereich zwischen 205 und 230 nm gleich, dann ab etwa 240 nm ist die Kurve des Naß/Trocken Präparats insgesamt steiler. Die Bandenlagen bleiben konstant.

Abb.: 13 Absorptionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.04}$



Die Naß/Trocken-Methode führt daher zu einem Präparat mit einem geringeren Anteil an Gitterfehlern.

2.7 Photolumineszenz

Die nichtaktivierten Wirtsgitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) zeigen weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K eine meßbare Photolumineszenz.
Bei Dotierung mit dreiwertigen Seltenen Erden tritt dagegen Lumineszenz auf.
Die Ln^{3+}-aktivierten Wirtsgitter lassen sich prinzipiell auf verschiedenen Wegen zur Photolumineszenz anregen. Je nach Aktivator und Photonenenergie ist eine Anregung über $4f^n \rightarrow 4f^{n'}$ (Ln^{3+}), über 4f→5d Übergänge (Tb^{3+} und Pr^{3+}) oder über einen chargetransfer (Eu^{3+}) möglich. Eine allgemeine Darstellung der Leuchtmechanismen findet sich in den Literaturstellen 24-26. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte nach 19-23.

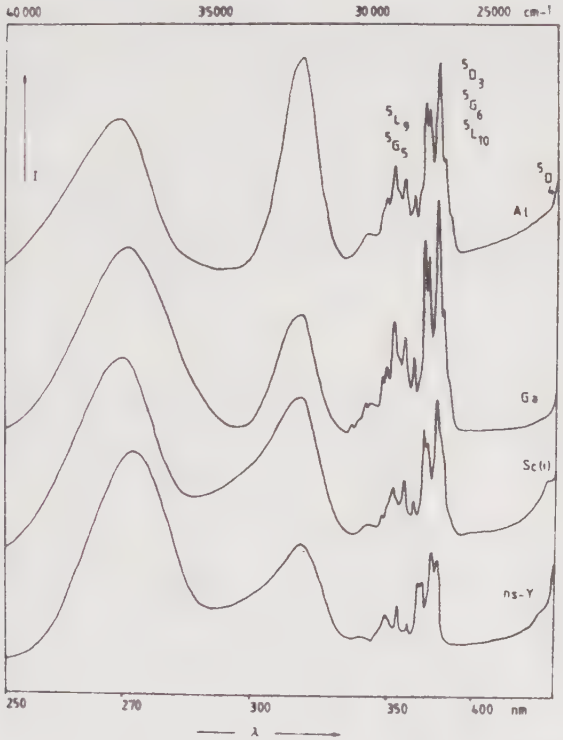
2.7.1 System $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

In diesem Abschnitt soll zunächst der Einfluß des Wirtsgitters auf die Photolumineszenz am Beispiel der Tb^{3+}-aktivierten Verbindungen $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) untersucht werden.

2.7.1.1 Anregungsspektren

Die Anregungsspektren sind am Beispiel von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) in Abbildung 14 dargestellt.

Abb.: 14 Anregungsspektren von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y); λ_E= 540 nm; GZ=$^7F_6$



Neben linienhaften f—>f Übergängen des Tb^{3+}-Termsystems treten in allen Spektren im Bereich zwischen 340 und 500 nm zwei breite Anregungsbanden bei kürzeren Wellenlängen auf. Sie werden f—>d Übergängen von Tb^{3+} zugeordnet (s. unter 2.7.6.1). Deutlich erkennbar ist sowohl die Intensitätsänderung als auch die Lageverschiebung der breiten Maxima. In der Reihe M= Al,Ga,Sc,ns-Y tritt eine zunehmende Abschwächung der relativen Intensität des längerwelligen Übergangs auf; die Bandenlage verschiebt sich geringfügig von 316 nm (M= Al und Ga) nach 315 nm (M= Sc und ns-Y). Die Maxima der kurzwelligen Anregungsbanden ändern sich von 268.5 nm (M= Al) über 271 nm (M= Ga), 270 nm (M= Sc) nach 272 nm (M= ns-

Y). Beim Übergang vom Al- zum ns-Y- Granat ist auch eine zunehmende Schwächung der relativen Intensität der f- im Vergleich zur f—>d-Anregung festzustellen. Im Bereich der 4f—>4f- Übergänge wird in den Anregungsspektren mit M= Al,Ga eine stärkere Bandenstrukturierung als für M= ns-Y beobachtet, während das Sc-Präparat eine Mittelstellung einnimmt. Für M= ns-Y treten sowohl leichte Intensitätsänderungen als auch Bandenverschiebungen auf (Tabelle 13), welche auf eine Änderung in der Tb^{3+}-Umgebung hindeuten.

Tabelle 13 Anregungsspektren von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Y_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) Zuordnung der f—>f Übergänge, E in cm^{-1}

Übergang	Al		Ga		Sc(i)		ns-Y	
	E	I	E	I	E	I	E	I
$^7F_6$—>$^5L_9$	29400	10	29400	10	29400	11	29400	6
$^5G_5$			28800	20	28800	15		
	28700	28	28700	25				
							28500	28
	28300	46	28400	43	28400	37		
	28100*	33	28200*	29				
	27900	38	27900	37	27900	41	27900	39
	27500	31	27600	29	27600	26	27600	22
$^7F_6$—>$^5D_3$	27300*	33						
$^5G_6$	27200	79	27200	84	27200	78	27200	67
$^5L_{10}$	27000	77	27000	76	27000	70	27000	67
							26600	100
	26500	100	26500	100	26500	100	26500	89
	26300*	47	26300*	57	26300	59		
	26000*	21	26100*	22				
$^7F_6$—>$^5D_4$	20700	21	20700	16	20700	11	20700	33

* = Schulter im Spektrum

I = auf die Intensität der stärksten Bande mit I=100 normiert

2.7.1.2 Emissionsspektren

Emissionsspektren der Reihe $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) zeigt Abbildung 15; die S_{norm}-Werte sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Abb.: 15 Emissionsspektren von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)
λ_A= 270 nm

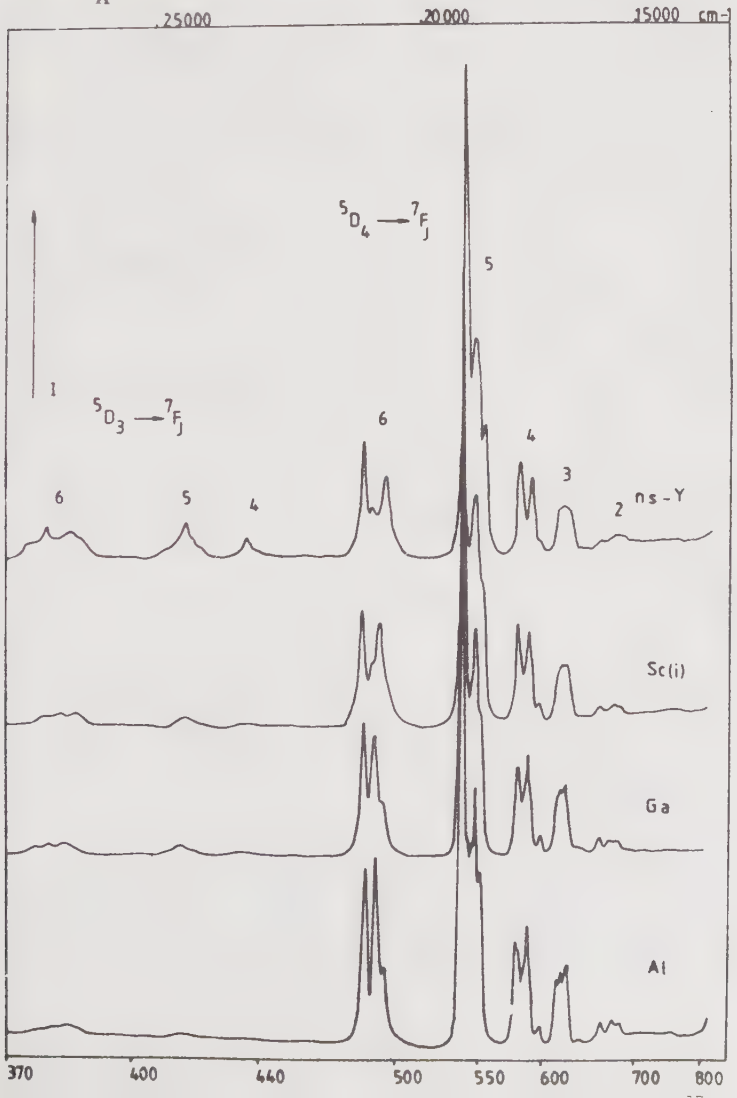


Tabelle 14 S_{norm}-Werte der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) (x 10^{-4})

	Al	Ga	Sc(i)	ns-Y
λ_A= 270 nm	4	4	9	9
λ_A= 315 nm	4	9	16	25
λ_A= 375 nm	4	9	36	70

Für die drei verwendeten Anregungsenergien (270, 315 und 375 nm) tritt für alle Präparate vorwiegend Emission mit Ausgangsterm $^5D_4$ ($^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$; J= 2,3,4,5,6) auf, die Lumineszenzfarbe ist grün.
Im Spektralbereich zwischen 370 und 450 nm werden zusätzlich schwache Übergänge des Typs $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ beobachtet; im Fall von M= ns-Y sind diese bei Anregung mit λ_A= 270 nm (Abb. 15), verglichen mit den anderen Präparaten, (M= Al,Ga,Sc) deutlich intensiver. Wird dagegen mit 315 nm angeregt, so verschwindet der Unterschied, die $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ Emission ist dann bei allen Präparaten nur andeutungsweise zu erkennen. Im Bereich der $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ -Bandengruppe lassen sich im Gebiet der einzelnen Multipletts Änderungen in Bandenlagen, Aufspaltung und Intensitätsverteilung feststellen. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei dem hypersensitiven Übergang (27) $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$. Im Al-Gitter hat der mittlere Peak des Tripletts die größte Intensität, für den Ga-Granat tritt zunächst eine geringfügige Schwächung auf. Beim Sc-Präparat ist dieser Übergang bereits sehr schwach und nur noch als Schulter zu beobachten; eine weitere Veringerung der relativen Intensität ist für M= ns-Y festzustellen.
Eine Änderung seiner Intensitätsverteilung zeigt auch der Übergang $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$. Im Al-Granat hat die energiereichste Linie der Bande eine leichte Schulter und entspricht somit einem Dublett. Für M= Ga bleibt die Intensitätsverteilung erhalten, eine Aufspaltung ist hier jedoch nicht mehr zu erkennen. Beim Übergang zum Sc- und ns-Y-Wirtsgitter gewinnt schließlich diese Linie vergleichsweise an Intensität.
Das Spektrum für M= Al unterscheidet sich von denen der anderen Wirtsgitter durch eine deutliche Strukturierung der einzelnen Banden. Bei den Emissionen $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$ und $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_2$ sind die Tripletts jeweils in einzelne Linien aufgelöst, während bei den

Gittern für M= Ga,Sc und ns-Y dies nicht der Fall ist; hier weisen nur noch Schultern auf eine Multiplettstruktur hin.
Eine unterschiedliche Intensitätsverteilung kann durch einen Wechsel der Anregungsenergie (270 bzw. 315 nm) für den Übergang $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ erreicht werden. Durch eine Anregung von $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M= Sc,ns-Y) mit λ_A= 315 nm nimmt die relative Intensität auf der energiearmen Seite der Bande zu. Für das Al- und Ga-Wirtsgitter bleibt die Änderung der Anregungsenergie ohne Auswirkungen auf die Emissionsspektren.

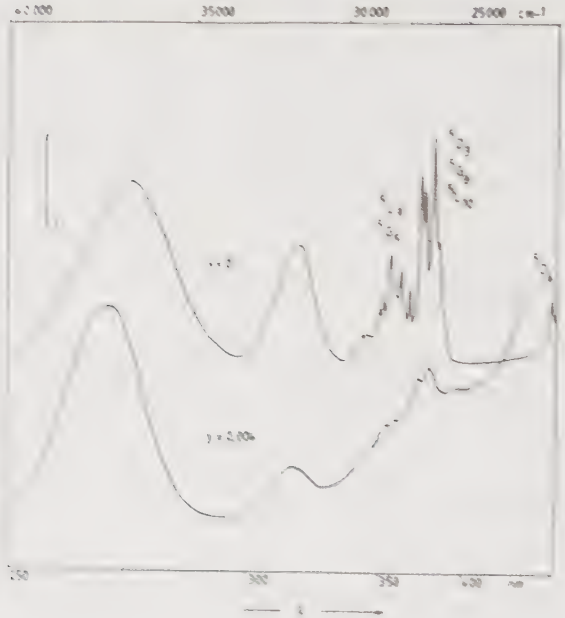
2.7.2 System $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$

Anhand der Tb-Konzentrationen y= 0.1, y= 0.04 und y= 0.004 wurde die Abhängigkeit der Photolumineszenz vom Aktivatorgehalt untersucht.

2.7.2.1 Anregungsspektren

In Abbildung 16 sind die Anregungsspektren für die Tb-Konzentrationen y=0.1 und y=0.004 dargestellt.

Abb.: 16 Anregungsspektren $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$
λ_E= 540 nm; GZ=$^7F_6$

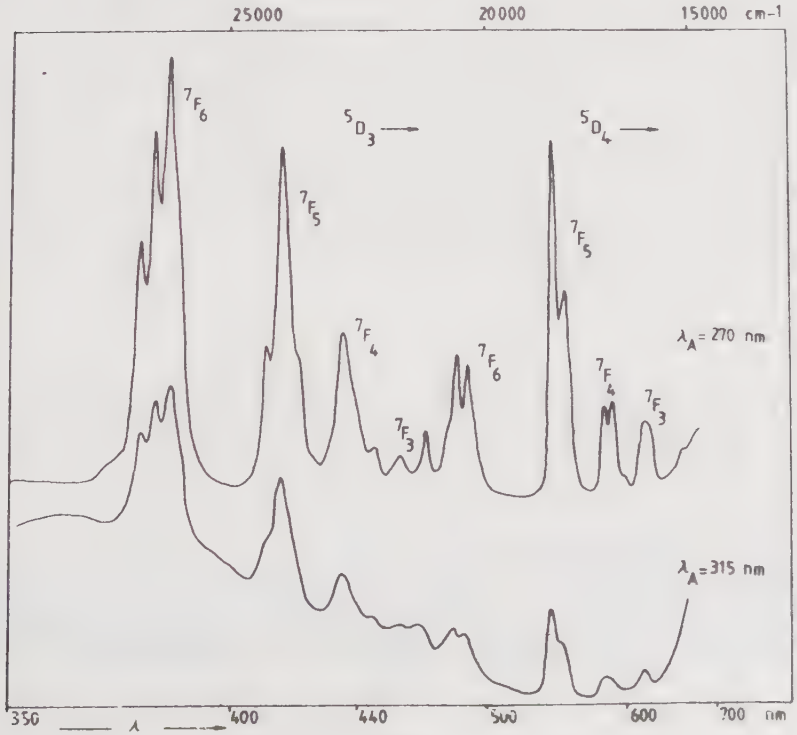


Aus einer Gegenüberstellung der Spektren geht hervor, daß mit abnehmendem Tb-Gehalt die Intensität der f—>f Anregungsbanden zugunsten der breiten Übergänge stark absinkt. Auch das Verhältnis der beiden breitbandigen f—>d Anregungen (vgl. Abschn.2.7.6.1) zueinander verändert sich. Für eine kleine Aktivatorkonzentration von y= 0.004 nimmt die Intensität des Übergangs bei 315 nm deutlich ab, die Bandenlage bleibt konstant. Dagegen verschiebt sich das Anregungsmaximum bei 271 nm (y= 0.1) nach 267 nm (y= 0.004).
Die Verschiebung der f—>f zugunsten der f—>d Anregung ist ein Hinweis auf die Mobilität (28,30) der f—>d -Energie.

2.7.2.2 Emissionsspektren

Das Emissionsspektrum der Galliumverbindung mit einem Tb-Gehalt von y= 0.1 ($Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$) ist zusammen mit den Spektren der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) in Abbildung 15 dargestellt.
Für eine sehr geringe Tb-Konzentration von y= 0.004 (Abb. 17) sind bei kurzwelliger Anregung (270 nm) sowohl Emissionslinien vom Typ $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ als auch $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ vorhanden. Langwellige Anregung (315 nm) führt zu einer Verschlechterung der Lumineszenzausbeute wie aufgrund der im Vergleich zum kurzwelligen Maximum beobachteten geringeren Intensität dieser Anregungsbande zu erwarten ist. Im Emissionsspektrum (Abb. 17) ist weiterhin ein leichter Intensitätsgewinn im Bereich der $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$-Bandengruppe erkennbar.

Abb.: 17 Emissionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.004}$
$S_{norm}= 7\cdot10^{-3}$ (270 nm) und $1.6\ 10^{-2}$ (315 nm)



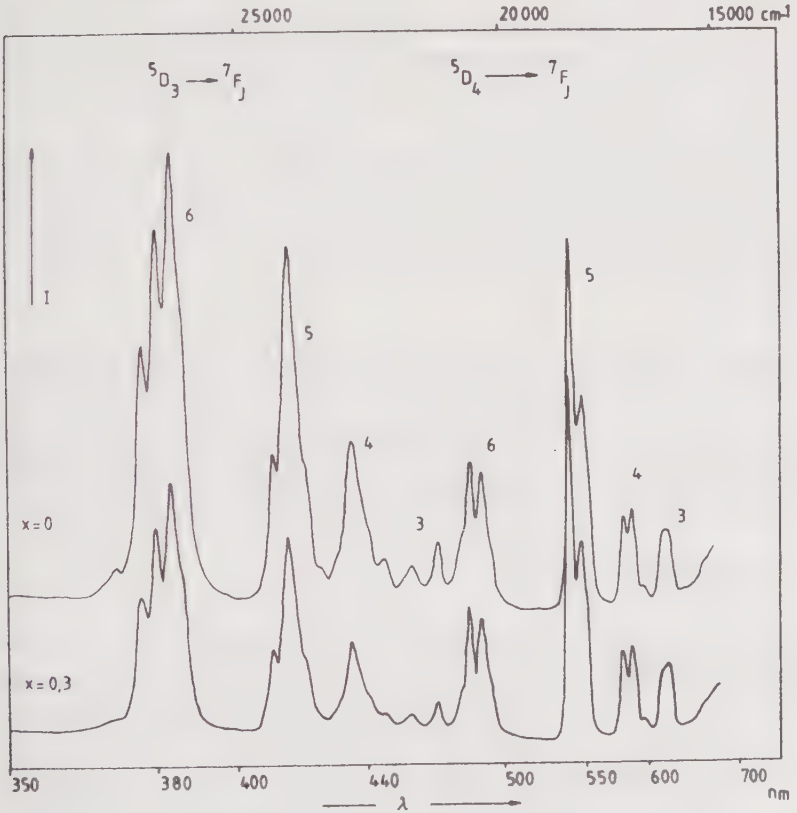
Ein Vergleich der Emissionsspektren für y= 0.1 und y= 0.004 bei gleicher Anregungswellenlänge (270 nm) zeigt, daß neben der unterschiedlichen Intensität der $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ Übergänge auch Änderungen in den Banden $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ auftreten. Für y= 0.1 ist die Emission $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$ als Triplett dargestellt, wobei die energieärmste Linie als Schulter in Erscheinung tritt. Dagegen sind für eine Tb-Konzentration von y= 0.004 die beiden energiearmen Linien gut aufgelöst, eine Schulter befindet sich hier auf der energiereichen Seite der Emissionsbande. Die Auflösung der Übergänge $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ und $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$ verbessert sich bei höherem Tb-Gehalt. Auf der energiearmen Seite von $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ ist für y= 0.1 eine schwache Schulter zu erkennen, die für y= 0.004 nicht zu sehen ist. Während die Bande $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_3$ bei kleiner Aktivatorkonzentration als Singulett auftritt, ist für y= 0.1 eine Aufspaltung zum Triplett zu beobachten. Eine mittlere Konzentration (y= 0.04) hat zur Folge, daß die Intensität der $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ Übergänge im Vergleich zu y= 0.004 absinkt, die Bandenstruktur und die Intensitätsverteilung bleibt erhalten. Die im Abschnitt 2.7.1.2 beschriebene Intensitätszunahme auf der energiearmen Seite der intensivsten Emission $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ beim Wechsel der Anregungsenergie von 270 nm nach 315 nm ist jetzt auch im Fall der Galliumgranate mit abnehmender Konzentration (y= 0.04 und y= 0.004) erkennbar. Die hier gefundene Emission aus dem Lumineszenzausgangsniveau $^5D_3$ bei kleiner Tb-Konzentration wurde von Avouris et al. (5) nicht beobachtet. Dies ist insofern erstaunlich, als daß in der genannten Arbeit ebenfalls ein Aktivatorgehalt von y= 0.04 im Granat $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ untersucht wird.

2.7.3 Systeme $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ und $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

Bei einer Aktivatorkonzentration von y= 0.1 konnten in den Photolumineszenzspektren der Granate $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) beim Übergang zu den Si-substituierten Präparaten $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ keine Unterschiede bezüglich der Bandenlagen, Intensi-

tätsverteilung und Bandenaufspaltung beobachtet werden. Dies gilt sowohl für die Anregungs- als auch für die Emissionsspektren. Bei den Ga-Granaten wurden auch Verbindungen mit geringerem Tb-Gehalt untersucht. Hier ergaben sich Veränderungen in den Emissionsspektren wie dies in der nachfolgenden Abbildung 18 gezeigt wird.

Abb.: 18 Emissionsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.004}$ und $Ca_3Ga_2Ge_{2.7}Si_{0.3}O_{12}:Tb_{0.004}$, λ_A= 270 nm $S_{norm}= 7\cdot10^{-3}$ für x= 0 und x= 0.3



Durch den Si-Einbau ins Gitter sinkt das Verhältnis $^5D_3/^5D_4$-Emission deutlich ab.

2.7.4 Einfluß der Präparationsmethode auf die Photolumineszenz

Der Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren der Präparate die mit bzw. ohne Flußmittel dargestellt worden sind, ($Ca_3Ga_2Ge_{2.5}Si_{0.5}O_{12}:Tb_{0.04}$ und $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.004}$) zeigt, daß weder in den Anregungs- noch in den Emissionsspektren Unterschiede festgestellt werden konnten. Die Lumineszenzintensitäten (bzw. die S_{norm}-Werte) bleiben ebenfalls unverändert.
$Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.04}$ wurde sowohl nach der Naß/Trockenmethode als auch nach dem Festkörperverfahren hergestellt. Bei Anregung mit λ_A= 270 nm tritt im Fall des Festkörperpräparats eine geringfügige Steigerung der Emission vom Typ $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ im Vergleich zu $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ auf. Dieser experimentelle Befund läßt sich auch bei Anregung mit Kathodenstrahlen (vgl. Abschn. 2.8.5) bestätigen.
Die Temperung der Präparate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Ga,Sc) unter reduzierenden Bedingungen ($Ar:H_2$ = 93:7) (vgl. Abschn. 2.6.3) und die anschließende Messung der Photolumineszenz ergab keine Veränderung der Spektren oder der S_{norm}-Werte.

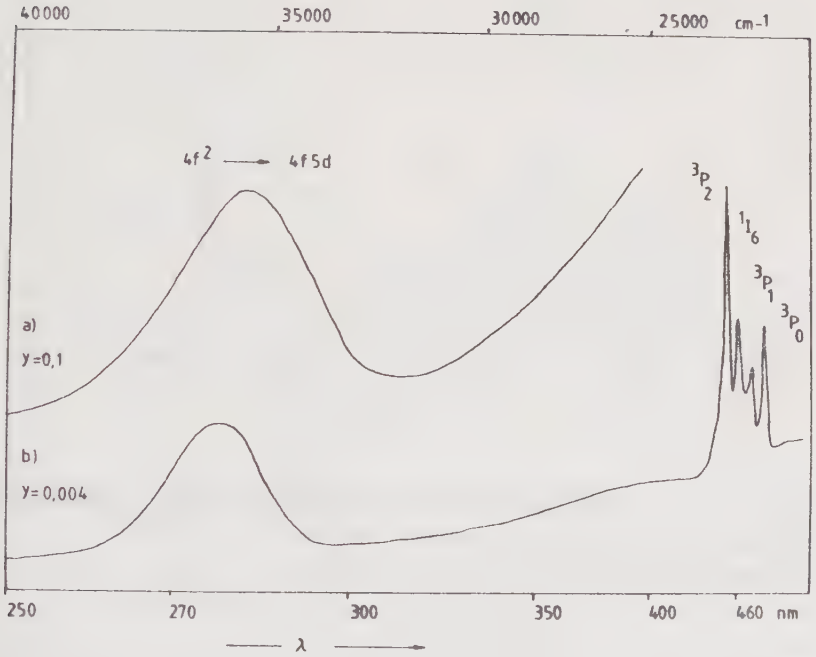
2.7.5 System $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_y$ (Ln= Pr, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm)

Am Beispiel des Wirtsgitters $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ wurden auch andere Seltene Erden (Ln=Pr, Sm, Eu, Dy, Ho, Er und Tm) als Aktivatoren für Photolumineszenz im sichtbaren Spektralbereich getestet.

2.7.5.1 Anregungsspektren

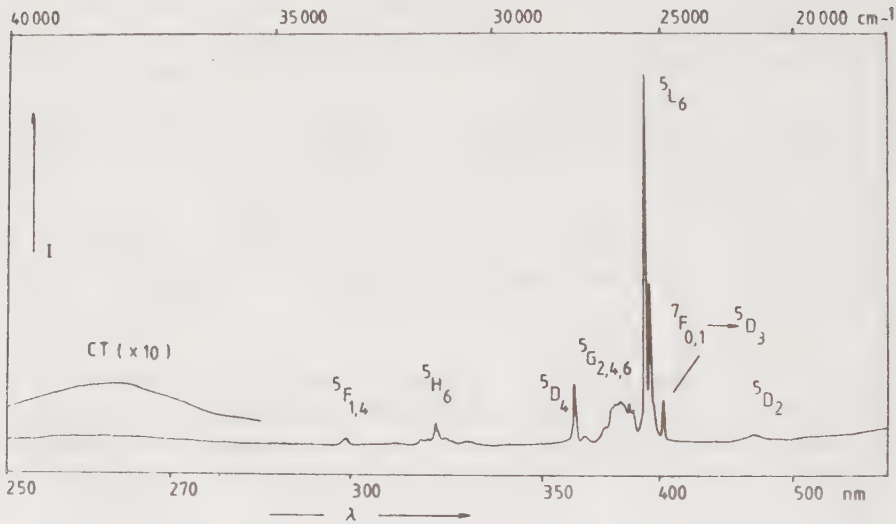
Das Anregungsspektrum des Pr^{3+}-dotierten Granats (Abb. 19) hat bei einer Emissionswellenlänge von 480 nm und einer Konzentration von y= 0.1 nur eine breite Anregungsbande mit einem Intensitätsmaximum bei 280 nm, die dem $4f^2 \longrightarrow 4f5d$ Übergang von Pr^{3+} entspricht. Wird der Pr-Gehalt stark reduziert (y= 0.004), so treten für eine Emissionswellenlänge von 610 nm zusätzlich zur f—>d Anregung (277 nm) auch f—>f Übergänge im Bereich von etwa 450 nm auf.

Abb.: 19 Anregungsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Pr_y$
a) y= 0.1, λ_E= 480 nm b) y= 0.004, λ_E= 610 nm; GZ=$^3H_4$



Der Eu^{3+}-aktivierte Granat zeigt neben seiner breiten O⟶Eu^{3+} charge transfer Anregungsbande (263 nm) weitere schmalbandige Absorptionslinien, die 4f⟶4f Übergängen von Eu^{3+} entsprechen (Abb. 20).

Abb.: 20 Anregungsspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu_{0.1}$
λ_E= 700 nm ($^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$); GZ=$^7F_0$



Um die breite Anregungsbande im UV-Gebiet zu messen, mußte die Verstärkung auf das 10-fache erhöht werden.
Die Anregungsspektren der übrigen Aktivatoren (Ln=Sm, Dy, Ho, Er und Tm) bestehen erwartungsgemäß aus deren f—>f Absorptionslinien.
In den nachfolgenden Abbildungen 21 bis 25 sind die Spektren für die Lumineszenz im sichtbaren Bereich für einen Aktivatorgehalt von jeweils y=0.1 zusammengestellt; die Bandenzuordnungen sind in den Abbildungen enthalten.

Abb.: 21 Anregungsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Sm_{0.1}$; λ_E= 600 nm
GZ=$^6H_{5/2}$

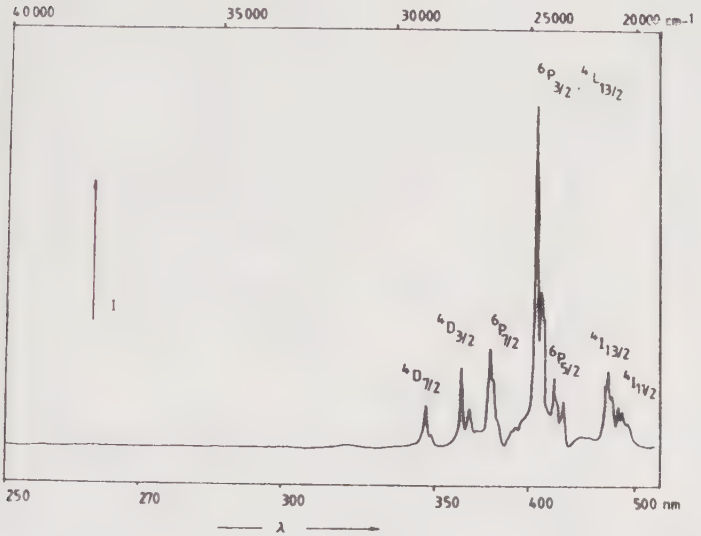


Abb.: 22 Anregungsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Dy_{0.1}$; λ_E= 585 nm
GZ=$^6H_{15/2}$

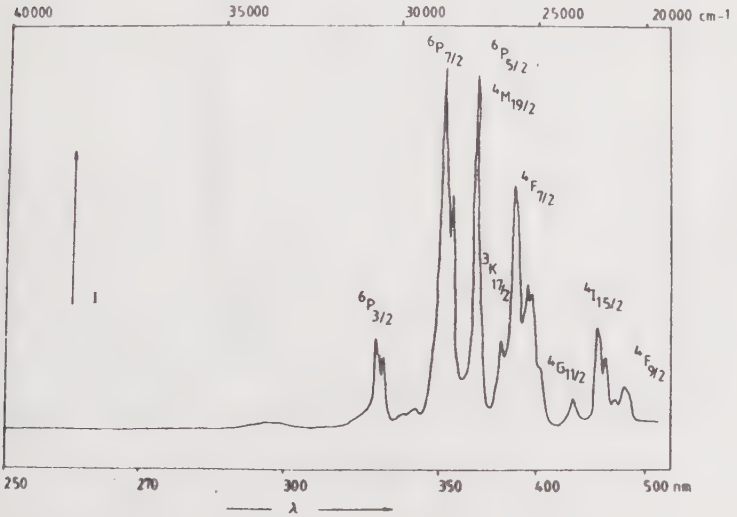


Abb.: 23 Anregungsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ho_{0.1}$; λ_E= 540 nm
GZ=$^5I_8$

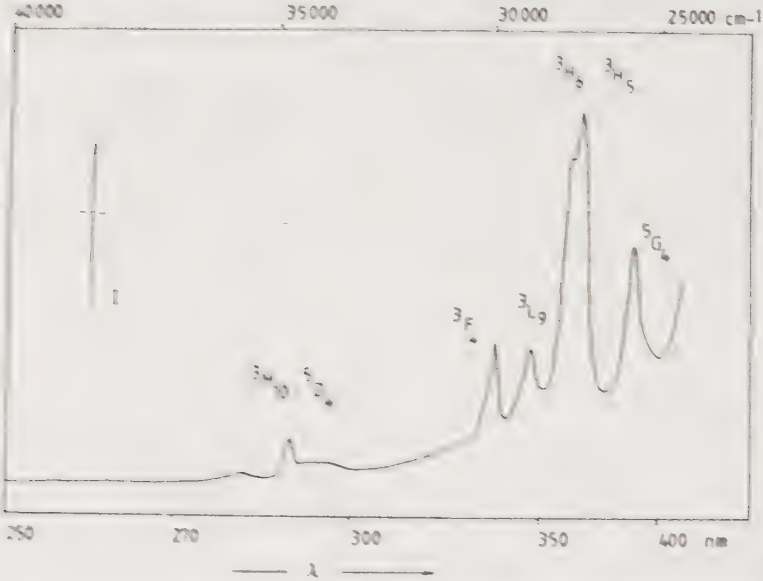


Abb.: 24 Anregungsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Er_{0.1}$; λ_E= 550 nm
GZ=$^4I_{15/2}$

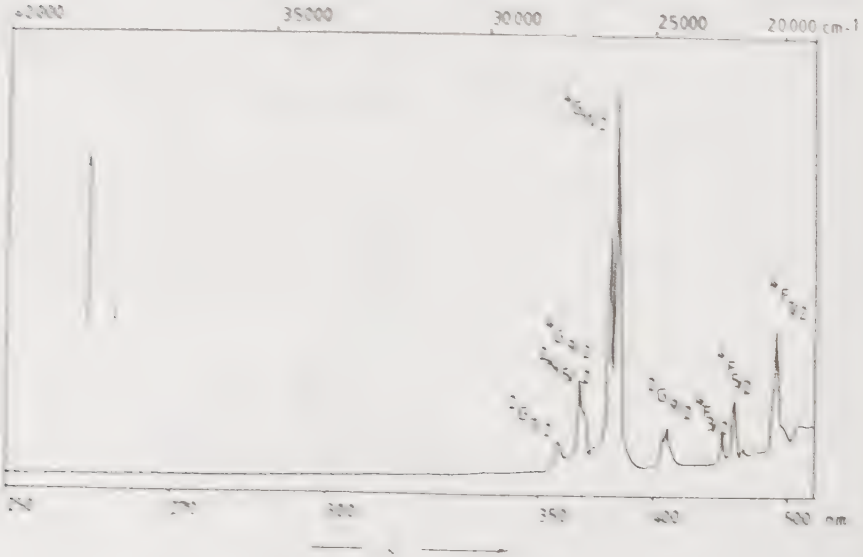
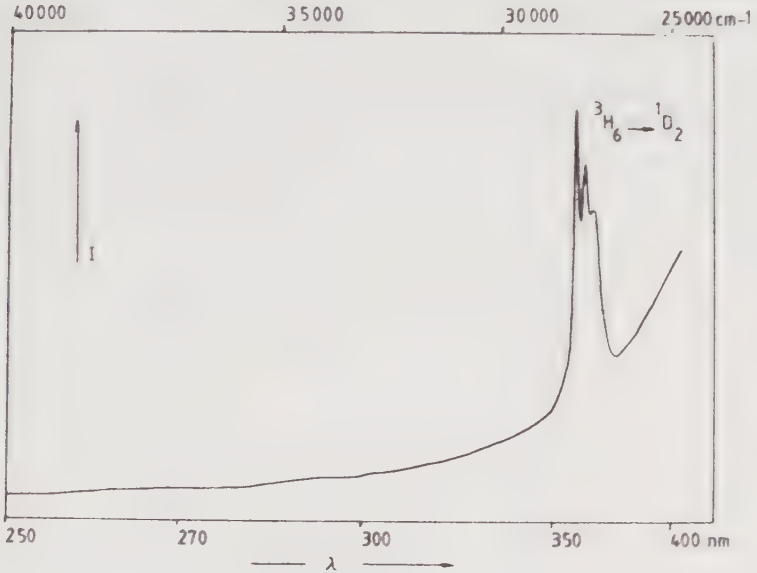


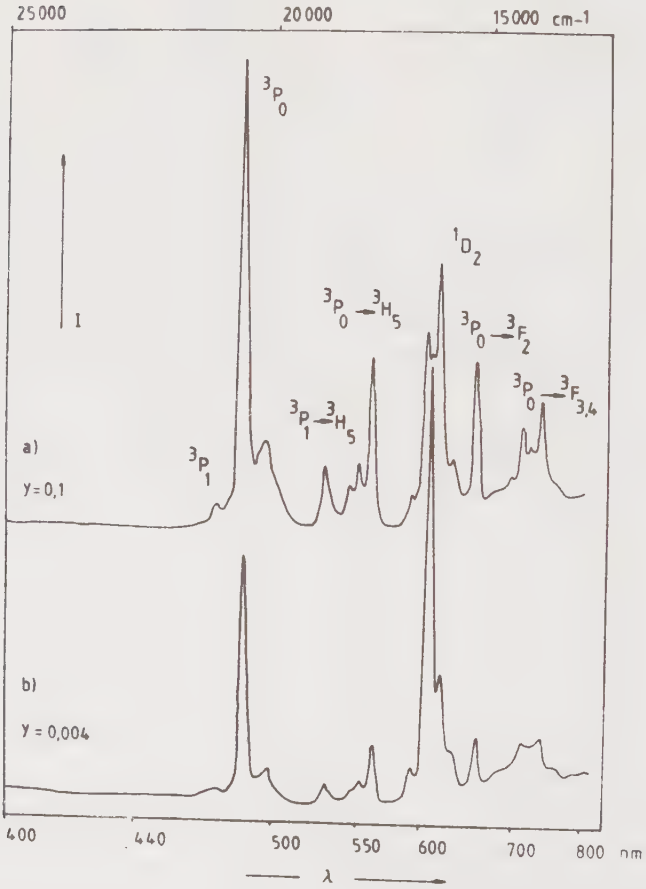
Abb.: 25 Anregungsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tm_{0.1}$; λ_E= 460 nm
GZ=$^3H_6$



2.7.5.2 Emissionsspektren

Die Emissionsfarbe der mit Praseodym aktivierten Granate ändert sich mit abnehmender Konzentration von weiß (y=0.1) nach orange-rot (y=0.004) (Abb. 26).

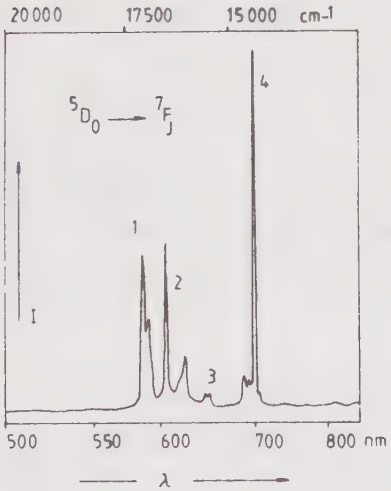
Abb.: 26 Emissionsspektren der Granate $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Pr_y$
λ_A= 280 nm; a) y= 0.1 ; $S_{norm}= 2.3 \cdot 10^{-3}$
b) y= 0.004 ; GZ=$^3H_4$; $S_{norm}= 4.9 \cdot 10^{-3}$



Aufgrund der stark abnehmenden Emissionsintensität beim Übergang nach y=0.0004 konnte die weitere Konzentrationsabhänigkeit nicht verfolgt werden.

Eu^{3+} zeigt im Granatsystem $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ ein ungewöhnliches Emissionsspektrum (Abb. 27). Im Gegensatz zu anderen Granat- (28,29) bzw. Perowskitgittern (26) hat hier der Übergang $^5D_0 \longrightarrow {}^7F_4$ bei 700 nm die größte Intensität. Die Emissionsfarbe ist daher dunkelrot. Bei Anregung des charge transfer O⟶Eu (263 nm) verschlechtert sich der S_{norm}-Wert von $1.6 \cdot 10^{-5}$ nach $4 \cdot 10^{-4}$ im Vergleich zur f-Anregung (395 nm; $^7F_{0,1} \longrightarrow {}^5L_6$) . Das Spektrum bzw. die Intensitätsverteilung der einzelnen Linien bleibt konstant.

Abb.: 27 Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu_{0.1}$
λ_A= 395 nm ($^7F_{0,1} \longrightarrow {}^5L_6$) ; S_{norm}= $1.6 \cdot 10^{-5}$



Die Emissionsspektren der Granate $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_{0.1}$ (Ln=Sm, Dy, Ho, Er und Tm) für den sichtbaren Spektralbereich sind in den folgenden Abbildungen 28 bis 32 dargestellt. Es wurde der intensivste f-Übergang des Anregungsspektrums angeregt; die Bandenzuordnung ist jeweils angegeben.

Abb.: 28 Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Sm_{0.1}$
λ_A= 410 nm; GZ=$^6H_{5/2}$; S_{norm}= $1.4 \cdot 10^{-4}$

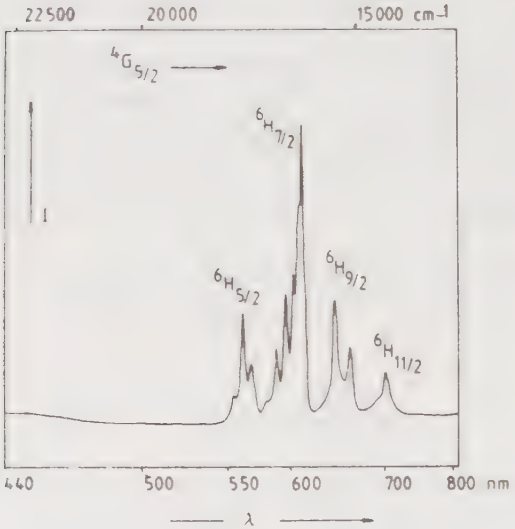


Abb.: 29 Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Dy_{0.1}$
λ_A= 355 nm; GZ=$^6H_{15/2}$; S_{norm}= $1 \cdot 10^{-4}$

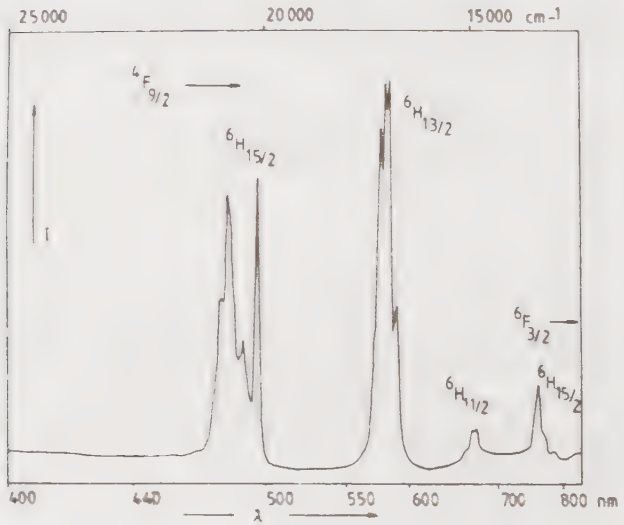


Abb.: 30 Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ho_{0.1}$
λ_A= 365 nm; GZ=$^5I_8$; S_{norm}= $2.6 \cdot 10^{-2}$

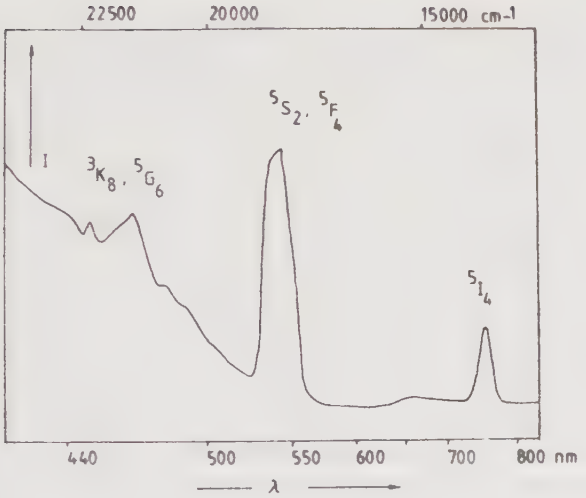


Abb.: 31 Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Er_{0.1}$
λ_A= 380 nm; GZ=$^4I_{15/2}$; S_{norm}= $2.3 \cdot 10^{-3}$

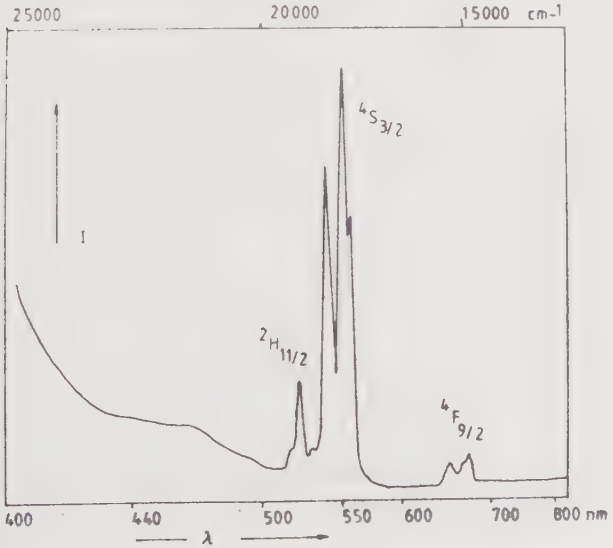
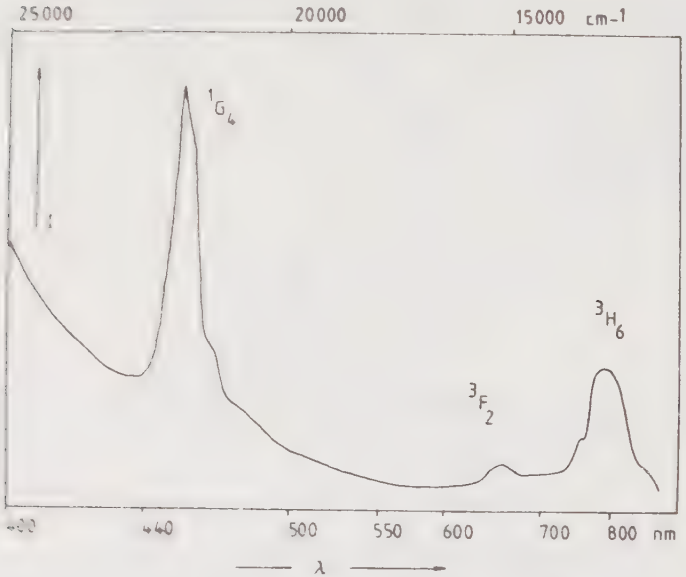


Abb.: 32 Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tm_{0.1}$
λ_A= 365 nm; GZ=$^3H_6$; S_{norm}= $9.2 \cdot 10^{-3}$



2.7.6 Diskussion

2.7.6.1 Tb^{3+}-aktivierte Granate

In allen Anregungsspektren der Systeme $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ und $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) treten neben den linienhaften f—>f Übergängen zwei breite Banden bei ca. 315 nm und ca. 270 nm auf, die als f—>d Übergänge des Terbiums zugeordnet wurden.
Ein Vergleich mit den entsprechenden diffusen Reflexionsspektren ergibt, daß in den gleichen Bereichen ebenfalls intensive Banden sichtbar sind (vgl. Abschn. 2.6.4). Zusätzlich tritt dort eine weitere kurzwellige Absorption bei 230 nm (M=Al) bzw. 240 nm (M=Sc und ns-Y) auf (für M=Ga ist diese aufgrund der relativ energiearmen Lage der Bandkante (ca. 230 nm) vermutlich nicht getrennt erkennbar (vgl. Abschn. 2.6.4)), welche in den Anregungsspektren nicht beobachtet wird. Dies läßt sich vermutlich auf den starken Intensitätsabfall im Bereich < 300 nm der zur Anregung verwendeten Xenonhochdrucklampe zurückführen. Weiterhin zeigen die diffusen Reflexionsspektren für M=Sc,ns-Y im Bereich von 350-400 nm breite Maxima, welche in den Anregungsspektren nicht erkennbar sind. Es handelt sich daher um eine sogenannte " tote Absorption ",die der Anregung nicht zugute kommt.Wie ein Vergleich mit den diffusen Reflexionsspektren der reinen Wirtsgitter zeigt, sind die Banden bei ca. 370 nm auf eine Absorption von Gitterfehlern zurückzuführen.
G. Blasse et al. (31) fand bei der Untersuchung der Granate $Y_3Al_5O_{12}:Tb(5\%)$ und $Y_3Ga_5O_{12}:Tb(5\%)$ in den Anregungsspektren 3 Banden (226, 273 und 325 nm ($Y_3Al_5O_{12}:Tb$); 236, 260 und 310 nm ($Y_3Ga_5O_{12}:Tb$); die Werte wurden jeweils aus einem Diagramm entnommen). Ihre Lage ist vergleichbar mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten. Die Ursache wird mit der Ligandenfeldaufspaltung des 5d-Niveaus von Tb^{3+} begründet.
Wird hier der Zuordnung von Blasse et al. gefolgt, wäre wegen der starken Lageabhängigkeit des 5d-Niveaus vom Ligandenfeld eine systematische Bandenverschiebung in der Reihe $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb$ mit M=Al,Ga,Sc,ns-Y zu erwarten. Dies läßt sich jedoch nicht erkennen (s. unter 2.7.1.1). Statt dessen geht aus den Anregungsspek-

tren für die relativen Bandenintensitäten der beiden Übergänge bei ca. 270 und 315 nm zueinander eine Abhängigkeit sowohl vom M-Ion, als auch vom Tb^{3+}-Gehalt hervor. Dieser Befund läßt sich bei Annahme von zwei unterschiedlichen Tb^{3+}-Zentren deuten.
Der Aktivator Tb^{3+} ist aufgrund seines Ionenradius im Granatgitter sowohl zur Besetzung der Dodekaeder- als auch der Oktaederpositionen geeignet. Bedingt von der durch die M-Größe gegebene Aufweitung der Oktaederlücke ist in der Reihe M=Al,Ga,Sc,Y mit einer wachsenden Besetzung dieses Gitterplatzes durch Tb^{3+} zu rechnen, während zunehmend weniger dodekaedrisch koordinierte Tb^{3+} vorliegen sollten. Da die Intensität des energieärmeren Anregungsmaximums (ca. 315 nm) in der Reihe M=Al,Ga,Sc,Y abnimmt, sollte dieses einer Tb^{3+}-Anregung auf einem Dodekaederplatz entsprechen, während die energiereichere Bande einem f—>d Übergang bei Oktaederkoordination zuzuordnen ist. Für diese Deutung spricht weiterhin die beobachtete Abhängigkeit der Intensität beider Banden von der Tb-Konzentration, die bei einer Deutung als Ligandenfeldaufspaltung nicht zu erwarten ist. Im System $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ wird jedoch eine Intensitätsabnahme bei ca. 315 nm im Vergleich zu ca. 270 nm mit sinkendem Tb-Gehalt beobachtet, woraus eine bevorzugte Besetzung der Oktaederpositionen bei kleinen Tb-Konzentrationen hervorgeht.
Weitere Hinweise auf das Vorliegen verschiedener Tb^{3+}-Zentren werden im Bereich der 4f—>4f Übergänge gefunden:

1) Die Multiplettaufspaltung des Übergangs $^5D_4$—>$^7F_5$ ist abhängig davon, ob mit 270 oder 215 nm angeregt wird.
2) Die Multiplettaufspaltung der Übergänge vom Typ $^5D_4$—>^7F_J zeigt eine Abhängigkeit vom M-Ion.
3) Die Linienbreite der f—>f Anregungsbanden ist für die einzelnen M-Ionen verschieden.
4) Für kleine Tb^{3+}-Konzentrationen wird bei Anregung in 315 nm ein Intensitätsgewinn im $^5D_3$—>^7F_J-Bereich im Vergleich zur Einstrahlung mit 270 nm beobachtet.
5) Für gleiche Tb-Konzentration besteht eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnis von $^5D_3$—>^7F_J gegenüber $^5D_4$—>^7F_J vom M-Ion.

6) Für gleiche Zusammensetzung ist das Intensitätsverhältnis der Übergänge $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ und $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ von der Darstellungsmethode abhängig.

7) Für kleine Tb^{3+}-Konzentrationen ändert sich das Verhältnis von $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$- und $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$-Emission beim Einbau von Si ins Wirtsgitter.

Die Aussagekraft der Argumente 5)- 7) ist eingeschränkt, da diese Effekte auch mit der Kreuzrelaxation erklärt werden können (s. nachfolgende Diskussionsteile).

In den Reihen $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) tritt mit sinkendem Tb^{3+}-Gehalt eine Verschiebung der Emissionsfarbe von grün nach blau auf, welche auf einen zunehmenden Intensitätsgewinn der Übergänge vom Typ $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ gegenüber $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ zurückzuführen ist. Diese Beobachtung kann mit der Kreuzrelaxation (32-34) erklärt werden:

Ist der Abstand zweier Tb^{3+}-Ionen genügend nah, so kann durch elektrische Dipol-Dipol Wechselwirkung ein Energietransfer zwischen den beiden Aktivatoren stattfinden. Der $^5D_3$-Term wird zugunsten von $^5D_4$ geleert, die Energiedifferenz kann von einem benachbarten Tb^{3+} absorbiert werden ($^7F_6 \longrightarrow {}^7F_1$)(vgl. Abb. 33). Der kritische Abstand für Kreuzrelaxation wurde mit 13.4 Å berechnet (32).

Die Aktivatorabstände im Granat $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ liegen für y= 0.1 bei 13.2 Å, für y= 0.04 bei 17.7 Å und für y= 0.004 bei 38.6 Å. Im Fall kleiner Tb^{3+}-Konzentrationen ist daher mit keiner (y= 0.004) bzw. mit einer geringen (y= 0.04) Schwächung der $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ Übergänge durch Kreuzrelaxation zu rechnen. Der Tb-Gehalt y= 0.1 liegt im kritischen Bereich, die $^5D_3$-Emission ist stark vermindert.

Beim Ubergang zum Wirtsgitter ns-$Ca_3Y_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ wird durch die Änderung der Gitterkonstanten der Aktivatorabstand auf 13.8 Å vergrößert. Dieser Wert liegt geringfügig über dem kritischen Abstand von 13.4 Å und kann somit als Ursache für die im Vergleich zu den anderen Präparaten $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc) vermehrte $^5D_3$-Emission diskutiert werden.

Der Einbau von Si ins Wirtsgitter bewirkt eine Gitterkontraktion, was zur Verkürzung der Tb^{3+}-Abstände führt und letztlich die

beobachtete Abschwächung der $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ Banden (vgl. Absch. 2.7.3) durch Kreuzrelaxation zur Folge haben kann.
Schließlich ist auch der Einfluß der Präparationsmethode auf das Verhältnis der $^5D_3/^5D_4$-Emission mit dem Effekt der Kreuzrelaxation zu begründen (2.7.4). Beim Naß/Trockenverfahren kann wegen der Unlöslichkeit der Ge-Komponente eine ungleichmäßige Verteilung des Aktivators auftreten. Dadurch kommt es zu Bereichen im Kristall, die einen geringeren Aktivatorabstand als den statistisch ermittelten von 17.7 Å ($Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.04}$ aufweisen.

Abb.: 33 Kreuzrelaxation im Tb^{3+}-Termsystem

2.7.6.2 Ln^{3+}-aktivierte Granate $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$

Der Aktivator Praseodym zeigt im Gegensatz zu den Tb^{3+}-aktivierten Granaten nur einen f—>d Übergang bei ca. 280 nm. Die Ligandenfeldaufspaltung beziehungsweise die unterschiedliche Besetzung der Zentren hat offensichtlich hier keinen erkennbaren Einfluß auf das Anregungsspektrum dieses Systems.
Die schon von Szymanski (35,36) gefundene Farbverschiebung beruht auf der Zunahme der $^1D_2$-Emission. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Banden ab, die den Ausgangsterm $^3P_1$ oder $^3P_0$ haben ab. Ursache sind die unterschiedlichen Löschmechanismen:

$^3P_0$-Term:
1. strahlender Übergang nach $^1G_4$ bis $^3H_4$ (Grundzustand)
2. Relaxation nach $^1D_2$ durch Abgabe von Phononen
3. up-conversion zu $^3P_1$ und anschließende Emission
4. strahlungslose Desaktivierung

$^1D_2$-Term:
1. strahlender Übergang nach $^3F_4$ bis $^3H_4$
2. strahlungslose Desaktivierung (stark konzentrationsabhänig)

Das Emissionsspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu_{0.1}$ hat keinen $^5D_0$—>$^7F_0$ Übergang. Demzufolge ist nach Blasse und Bril (37) eine lokale Symmetrie C_s, C_n und C_{nv} für den Aktivator auszuschließen. Eine Besetzung der Dodekaederplätze mit Eu^{3+} bedeuted im Granat eine Punktsymmetrie D_2. Damit wird für die Übergänge $^5D_0$—>$^7F_1$ eine 3-fache und für $^5D_0$—>$^7F_2$ eine 5-fache Aufspaltung erwartet (23). Befindet sich der Aktivator auf Oktaederplätzen (Symmetrie C_{3i}) so folgt eine 2-fache bzw. 3-fache Aufspaltung. Letztere wird im Spektrum bei der getroffenen Zuordnung beobachtet. Demzufolge befinden sich die Aktivatoren auf den Oktaederplätzen des Granats.

2.8 Kathodolumineszenz

2.8.1 Modellvorstellungen zum Lumineszenzmechanismus (13,28,38-44)

Bei Kathodolumineszenz erfolgt die Anregung durch Kathodenstrahlung. Beim Auftreffen des Kathodenstrahls auf die Leuchtstoffschicht dringt ein Teil der Elektronen nicht in das Material ein, sondern wird elastisch zurückgestreut. Grund dafür ist die Coulombabstoßung zwischen den Anregungselektronen und den Hüllelektronen der Leuchtstoffatome. Dieser Teil der Anregungsenergie ist für die Lumineszenz verloren. Der Rückstreuungskoeffizient n, der den Bruchteil der nicht absorbierten Elektronen angibt, steigt mit der Ordnungszahl des bestrahlten Elements, beziehungsweise der mittleren Ordnungszahl des Leuchtstoffs. Er hängt aber nicht wesentlich von der Energie der auftreffenden Elektronen ab.

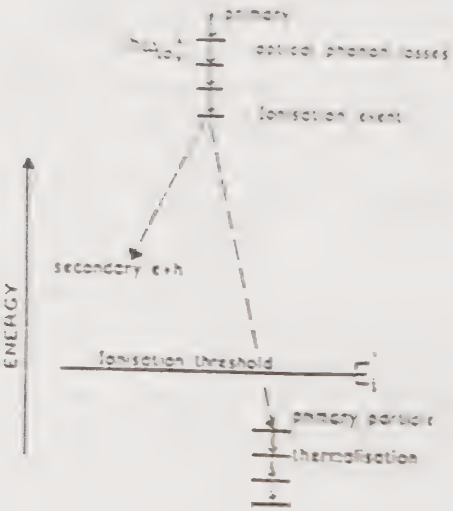


Abb.: 34 Schematische Darstellung des Energieverlustes eines energiereichen Elektrons (aus 38)

Die Elektronen, die in den Leuchtstoff eindringen verlieren durch inelastische Streuung und Erzeugung von Sekundärelektronen (und positiven Löchern) Energie. Fällt die Energie der Primärelektronen unter den zur Ionisierung nötigen Betrag ab, so geben sie ihre restliche Energie in Form von Phononen an das Gitter ab. Dieser Vorgang ist in Abbildung 34 schematisch dargestellt.
Die Ausbreitung der Primär- und Sekundärelektronen in einem Leuchtstoff kann für verschiedene Primärelektronenenergien durch Mikrophotographie von Lumineszenzprofilen demonstriert werden. Abbildung 35 zeigt solche Profile für steigende Anregungsenergien.

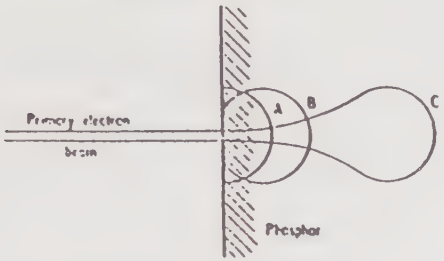


Abb.: 35 Lumineszenzprofile für unterschiedliche Primärelektronenenergien ($E_A<E_B<E_C$) (aus 43)

Die Intensität der Lumineszenz und die Eindringtiefe der Primärelektronen steigt mit der Beschleunigungsspannung. Bei zunehmendem Strahlstrom tritt unabhängig von der Beschleunigungsspannung nach anfänglicher Steigerung der Lumineszenzintensität Sättigung ein. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, daß bei hohen Strahlströmen wegen der endlichen Lebensdauer des angeregten Leuchtzentrums dieses nicht immer für die Anregung zur Verfügung steht (44).
Die bei der Bestrahlung entstandenen Excitonen (e^-h^+ Paare) oder freien Ladungsträger können nun auf verschiedene Art und Weise unter Abgabe von Energie wieder rekombinieren.
Abbildung 36 zeigt das von Robbins (39) vorgeschlagene Schema für den Lumineszenzmechanismus. Die Rekombination eines e^-h^+ Paares an der Oberfläche des Kristalls (S in Abb. 36) und nach Einfang des Loches durch Defektelektronenfallen des Gitters (D', f' in

Abb. 36) führt zu strahlungsloser Desaktivierung.

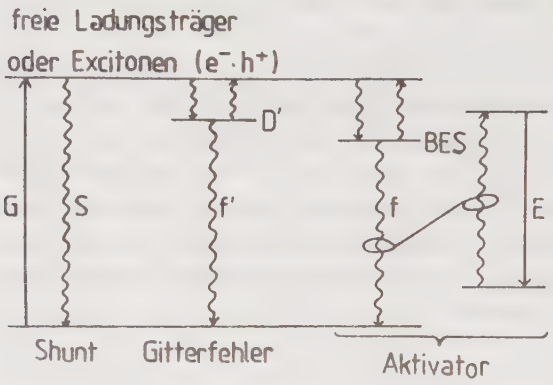


Abb.: 36 Schema des Kathodolumineszenzmechanismus (nach 39)

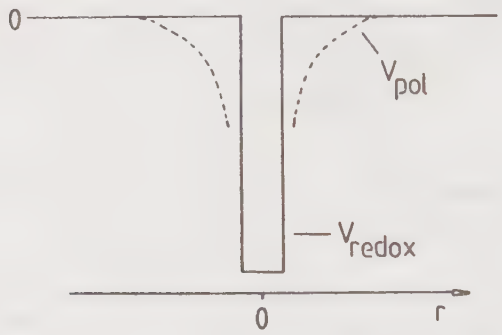


Abb.: 37 Aktivatorstörpotential aus V_{Redox} und V_{Pol} (nach 40)

Der Aktivator kann durch die Störung der Umgebung, die er hervorruft ein Exciton oder freie Ladungsträger nacheinander einfangen. Dies führt zur Ausbildung eines sogenannten Bound Exciton State

(BES in Abb. 36). Die Einfangrate des Aktivators ist von dem durch ihn hervorgerufenen Störpotential abhängig, das durch Überlagerung des Redoxpotentials (V_{Redox}) mit dem Polarisationspotential (V_{Pol}) entsteht (siehe Abb. 37).
V_{Redox} ist ein Maß für das Redoxverhalten des Aktivators und bestimmt seine Fähigkeit Elektronen oder Löcher zu binden. Seine Reichweite ist gering. Von seiner Tiefe hängt die thermische Stabilität des Excitons im gebundenen Zustand (BES) ab. Das Polarisationspotential V_{Pol} wird durch die Polarisierbarkeit des Aktivators bestimmt. Es hat einen flachen aber ziemlich weitreichenden Verlauf und ist für den Einfangquerschnitt des Aktivators von Bedeutung.
Die bei der Rekombination (f in Abb. 36) des e^-h^+ Paares freiwerdende Energie führt zur Anregung (A) des Aktivators mit nachfolgender Emission (E) unter Rückkehr in den Grundzustand. Voraussetzung für eine hohe Übertragungsrate der Energie des e^-h^+ Paares auf den Aktivator ist das Vorhandensein paritätserlaubter Anregungsübergänge deren Energie etwa der e^-h^+ Rekombinationsenergie entspricht. Robbins et al. (39) unterscheiden in Bezug auf Einfangrate und Energieübertragung zwei Gruppen von Aktivatoren.

Gruppe 1: Ln^{3+} = Ce, Pr, Eu, Tb
Die Übertragungsrate ist wegen paritätserlaubter Übergänge knapp unterhalb der Bandkante des Wirtsgitters gut. Bei Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$) und Tb^{3+} ($4f^8$) handelt es sich um Übergänge vom 4f–>5d Typ. Diese Aktivatoren stellen Defektelektronenfallen dar. Das dreiwertige Europium zeigt entsprechend seiner Elektronenkonfiguration $4f^6$ einen Charge-Transfer Übergang (CT O^{-}–>Eu^{3+}) und fungiert somit als Elektronenfalle.

Gruppe 2: Ln^{3+} = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm
Diese Seltenen Erden weisen ausschließlich wenig intensive paritätsverbotene $4f^n$–>$4f^{n'}$ Übergänge unterhalb der Bandkante auf. Sie können wegen ihres geringen Störpotentials Ladungsträger nur ungenügend binden und zeigen schwache Kathodolumineszenz.

a) direkte Anregung b) indirekte Anregung über mobile e^-h^+-Paare

Abb.: 38 Anregung(nach 41): a direkt , b durch e^-h^+ Paare

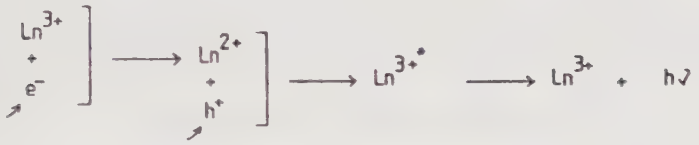
Ozawa (41) unterscheidet die Selten-Erd-Aktivatoren nach zwei Anregungsmechanismen. Gruppe 1 kann durch mobile e^-h^+ Paare angeregt werden (Abb. 38a). Die zweite Gruppe wird direkt durch Primär- und Sekundärelektronen angeregt (Abb. 38b).

Gruppe 1: Sie besteht aus Seltenen Erden, die auch zweiwertig ($Ln^{3+}\rightarrow Ln^{2+}$: Sm, Eu, Dy) oder vierwertig ($Ln^{3+}\rightarrow Ln^{4+}$: Pr, Tb) sein können und so Rekombinationszentren für e^-h^+ Paare darstellen. Die Emissionsintensität dieser Aktivatoren ist groß. Abbildung 39 zeigt schematisch den Rekombinationsmechanismus.

Gruppe 2: Zu ihr gehören Aktivatoren, die keine Möglichkeit haben ihre Wertigkeit zu wechseln (Ln^{3+}: z.B. Ho, Er, Tm). Sie emittieren nur schwach.

Die Seltenen Erden, die zum Wertigkeitswechsel $Ln^{3+}\rightarrow Ln^{2+}$ fähig sind, fangen zuerst ein Elektron (e^-) ein und gehen in den zweiwertigen Zustand über. Das dabei entstandene negative Potential zieht ein Elektronenloch (h^+) an, das von Ln^{2+} eingefangen wird. Aus der anschließenden Rekombination von e^- und h^+ geht das Seltene Erd in dreiwertiger angeregter Form (Ln^{3+*}) hervor und emittiert unter Rückkehr in den Grundzustand (Abbildung 39a).
Der Prozess verläuft bei den Aktivatoren, die als Ln^{4+} vorliegen können gleichartig, nur wird das Elektronenloch (h^+) zuerst und das Elektron (e^-) danach eingefangen. Bei diesen Seltenen Erden kann je nach Wirtsgitter allerdings auch die direkte Anregung bevorzugt sein. In diesem Fall sinkt die Kathodolumineszenzintensität stark ab (Abbildung 39b).

a) Wertigkeitswechsel $Ln^{3+} \longrightarrow Ln^{2+}$



b) Wertigkeitswechsel $Ln^{3+} \longrightarrow Ln^{4+}$

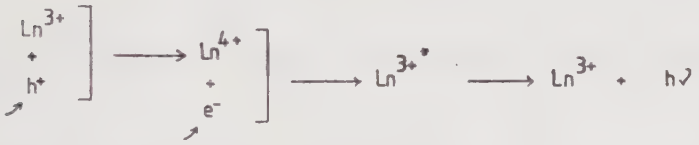


Abb.: 39 Rekombinationsmechanismus der e^-h^+ Paare (nach 41)

Die unterschiedliche bei den beiden Gruppen erzielte Kathodolumineszenzintensität läßt sich unter der Annahme, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen und damit ihre Reichweite im Gitter kleiner ist als die der e^-h^+-Paare, erklären. Somit zeigen direkt anregbare Aktivatoren eine schwächere Kathodolumineszenz als solche mit möglichem Wertigkeitswechsel und Anregung über mobile e^-h^+-Paare, da für letztere die Wahrscheinlichkeit auf ein Aktivatorion zu treffen ungleich größer ist. Eine Unterscheidung zwischen direkter und indirekter Anregung ist durch die unterschiedliche Intensitätsabhängigkeit vom Dotierungsgrad möglich und zwar in einem Bereich, in dem noch keine Konzentrationslöschung erfolgt.

Bei direkter Anregung ist die Emissionsintensität der Aktivatorkonzentration proportional. Bei indirekter Anregung dagegen erfolgt ab einer bestimmten Aktivatorkonzentration, die abhängig ist von der Korngröße des Leuchtstoffs und den Anregungsbedingungen, eine geringere Intensitätssteigerung.

2.8.2 Systeme $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$

Die Tb^{3+}-aktivierten Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ zeigen bei Anregung mit Kathodenstrahlen eine grüne Lumineszenz. Die Kathodolumineszenzspektren sind in der Abbildung 40 zusammengestellt; die sich anschließende Tabelle 15 veranschaulicht die Abhängigkeit der relativen Strahlungsleistung S_{rel} vom Wirtsgitter.

Abb.: 40 Kathodolumineszenzspektren der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

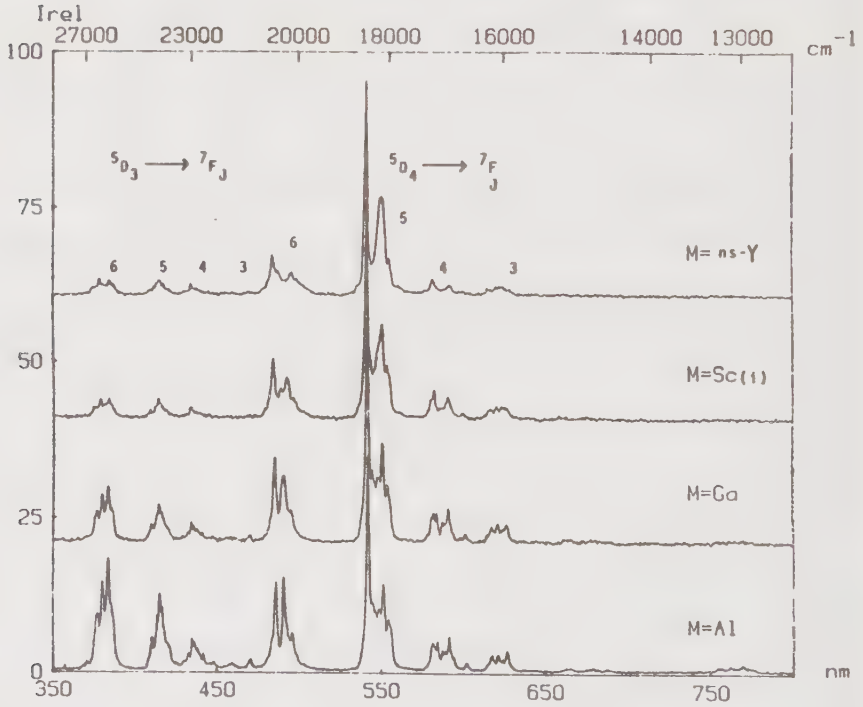


Tabelle 15 Kathodolumineszenz der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

M	Al	Ga	Sc(i)	ns-Y
S_{rel}	739	533	309	105

In der Reihe M= Al,Ga,Sc ist in den Kathodolumineszenzspektren eine Abnahme der $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ Emission zu beobachten, der ns-Y-Granat zeigt in etwa eine gleich intensive $^5D_3$-Emission wie das Sc-Präparat.

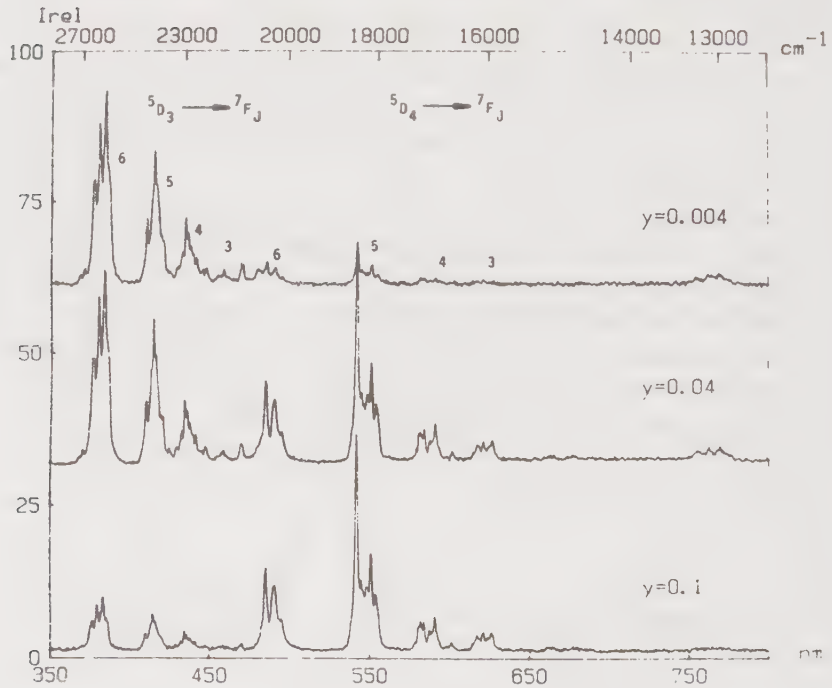
Die Auflösung der Spektren für M= Al und Ga ist deutlich besser als die der Sc- bzw. ns-Y-Wirtsgitter; bei den ersteren bestehen die einzelnen Banden jeweils aus Multipletts mit linienhaften Komponenten, wogegen für M=Sc und ns-Y eine merkliche Linienverbreiterung festzustellen ist.

Die Intensitätsverteilung der Übergänge vom Typ $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ verändert sich in der selben Weise, wie dies bereits bei Photolumineszenz (vgl. Abschn. 2.7.1.2) beobachtet wurde. Für $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_6$ verliert beispielsweise die mittlere Linie beim Übergang vom Al- zum ns-Y-Gitter zunehmend an Intensität. In der gleichen Reihenfolge läßt sich für die $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_4$ Emission auf der energiereichen Seite eine leichte Intensitätssteigerung feststellen.

2.8.3 Systeme $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$

Durch eine Variation des Tb^{3+}-Dotierungsgrad im Gitter $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ verändert sich aufgrund der Kreuzrelaxation (32-34; vgl. Abschn. 2.7.6.1) die Lumineszenzfarbe für Kathodenstrahlanregung von grün (y= 0.1) über hellblau (y= 0.04) nach blauviolett (y= 0.004). Die entsprechenden Kathodolumineszenzspektren zeigt Abbildung 41.

Abb.: 41 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_y$
y= 0.1; 0.04; 0.004



Mit abnehmender Aktivatorkonzentration vergrößert sich das Verhältnis der $^5D_3/^5D_4$-Emission, die relativen Strahlungsleistungen S_{rel} betragen 533 (y= 0.1), 130 (y= 0.04) und 318 (y= 0.004). Bei den Bandenlagen und Intensitätsverhältnissen innerhalb der Bandengruppen $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ und $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_J$ lassen sich keine konzentrationsabhänigen Veränderungen feststellen.

2.8.4 Systeme $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

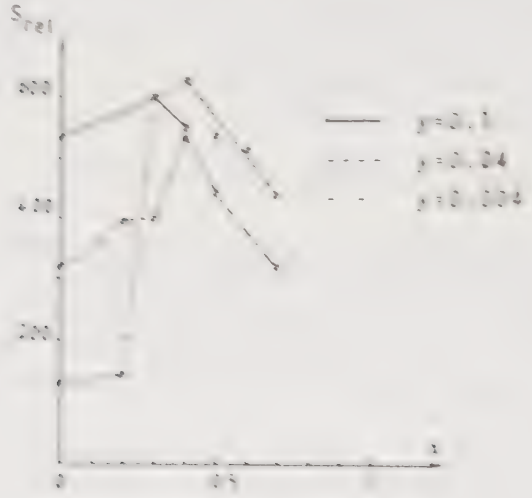
Die Substitution von Germanium durch Silizium bewirkt in den Granatgittern $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ ($Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$; M=Al,Ga, Sc,ns-Y) eine Änderung der relativen Strahlungsleistungen.
Für einen Tb-Gehalt von y= 0.1 und einen Si-Substitutionsgrad x= 0.4 sind die gemessenen Werte in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16 Relative Strahlungsleistung der Kathodolumineszenz der Granate $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) in Abhänigkeit vom Si-Substitutionsgrad

	Al	Ga	Sc(i)	Y
x=0	739	533	309	105
x=0.4	648	552	211	84

Wie der Tabelle 16 zu entnehmen ist, kann nur im Fall des Ga-Granats eine Steigerung von S_{rel} erreicht werden. Aus diesem Grund beschränken sich die weiteren Untersuchungen auf die Tb^{3+}-aktivierten Ga-Präparate.
Bezüglich der Bandenlagen und Intensitätsverteilung der f—>f Übergänge konnten für $Ca_3M_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.1}$ im Vergleich zu den reinen Germaniumgranaten $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y) keine Veränderungen beobachtet werden.
Abbildung 42 veranschaulicht die Abhängigkeit der relativen Strahlungsleistung S_{rel} vom Si-Substitutionsgrad für die Tb-Konzentrationen y= 0.1, y= 0.04 und y= 0.004.

Abb.: 42 S_{rel} in Abhängigkeit vom Si-Substitutionsgrad x von $Ca_3Ca_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_y$



Bei allen drei untersuchten Tb^{3+}-Konzentrationen tritt ein Anstieg von S_{rel} bis zu einem Si-Gehalt von etwa x= 0,3 (y= 0,1) bzw. x= 0,4 (y= 0,04; 0,004) zu erkennen. Für größere x nimmt die relative Strahlungsleistung wieder ab; in diesem Bereich (x > 0,5) ist aufgrund der thermochemischen Untersuchungen (vgl. Abschn. 2.3.2) auch mit einer Inhomogenität der Präparate zu rechnen.
In den Kathodolumineszenzspektren (Abb. 43-45) lassen sich beim Si-Einbau im Vergleich zu den reinen Germaniumverbindungen keine merklichen Unterschiede erkennen.

Abb.: 43 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.1}$; x= 0, 0.3

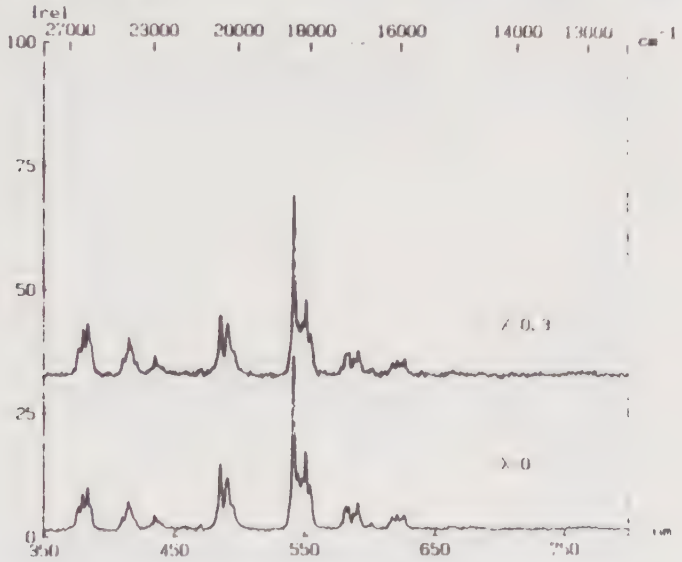


Abb.: 44 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.04}$; x= 0, 0.3, 0.5

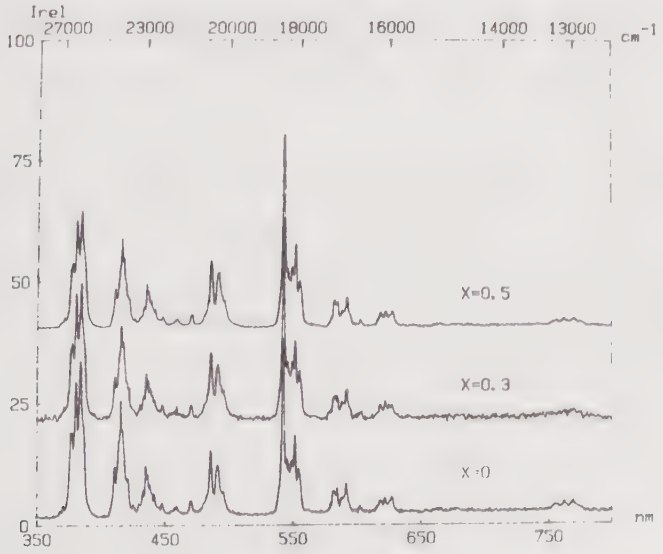
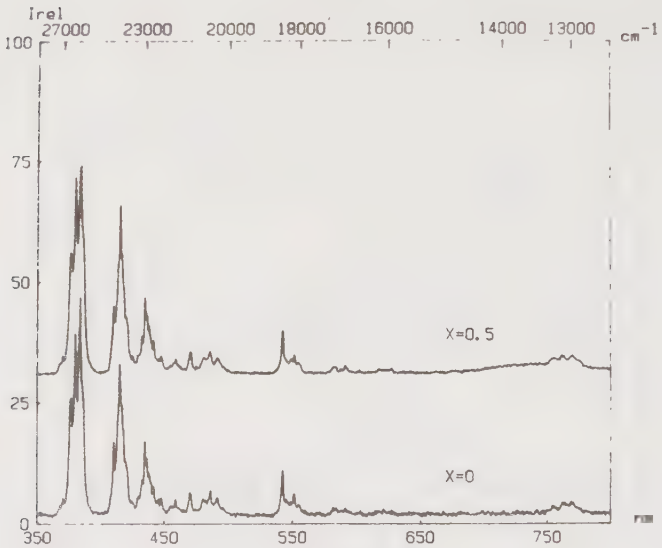


Abb.: 45 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}:Tb_{0.004}$; x= 0, 0.5

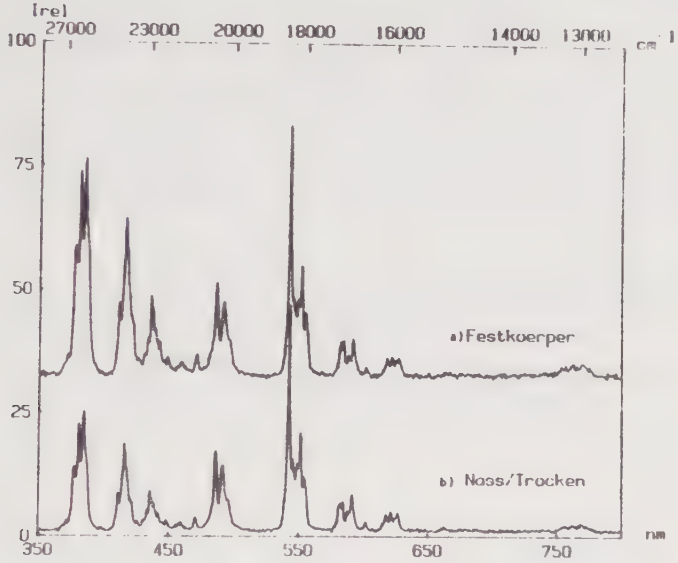


Die Bandenzuordnung entspricht derjenigen, die bereits in den Abbildungen 40 und 41 angegeben ist. Auf eine nochmalige Bezeichnung wurde deshalb an dieser Stelle verzichtet.

2.8.5 Einfluß der Präparationsmethode auf die Kathodolumineszenz

In Abhängigkeit vom Darstellungsverfahren ergaben sich in den Kathodolumineszenzspektren deutiche Unterschiede.
Beispielhaft soll dies für den Granat $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.04}$ gezeigt werden (Abb. 46).

Abb.: 46 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_{2.6}Si_{0.4}O_{12}:Tb_{0.04}$
a) Festkörper b) Naß/Trocken (Zuordnung s. Abb. 40)



Das nach der Festkörpermethode dargestellte Präparat zeigt neben einer vermehrten $^5D_3 \longrightarrow {}^7F_J$ Emission auch die größere Strahlungsleistung (S_{rel}= 631(Festkörper); S_{rel}= 597(Naß/Trocken)). Als Ursache könnte zum einen eine ungleichmäßige Verteilung (Kreuzrelaxation; vgl. Abschn. 2.7.6.1) der Aktivatorionen im Wirtsgitter für das Naß/Trockenpräparat, zum anderen aber auch ein unterschiedliches Verhältnis der Besetzung von Tb^{3+}-Ionen auf Oktaeder- und Dodekaederplätzen (vgl. Abschn. 2.7.6.1) angenommen werden.

Der Vergleich der beiden Festkörperverfahren (mit Flußmittel bzw. ohne Flußmittel) bezüglich Kathodolumineszenz läßt weder in der Bandenlage noch bei der Intensitätsverteilung Unterschiede in den Spektren erkennen. Allerdings bewirkt ein Flußmittelzusatz einen größeren S_{rel}-Wert. Beim untersuchten Beispiel $Ca_3Ga_2Ge_{2.5}Si_{0.5}O_{12}:Tb_{0.04}$ liegt S_{rel} für das ohne Flußmittel dargestellte Präparat bei 540, dagegen ergibt sich eine Steigerung nach 602 falls der Aktivator als Flourid (TbF_3) eingesetzt wird.

2.8.6 Systeme $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_y$ (Ln= Pr, Eu,Sm,Dy)

Im Granatsystem $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ ist neben dreiwertigem Terbium als Aktivator nur noch Pr^{3+} zu einer mäßigen Kathodolumineszenz befähigt. Für Eu^{3+}, Sm^{3+} und Dy^{3+} konnte zwar ein Spektrum gemessen werden, die relativen Strahlungsleistungen S_{rel} sind jedoch gering. Ein Teil der Strahlungsintensität muß außerdem einer Fehlstellenemission des Wirtsgitters zugeschrieben werden. Tabelle 17 zeigt eine Aufstellung der bestimmten Strahlungsleistungen.

Tabelle 17 S_{rel}-Werte der Granate $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Ln_y$

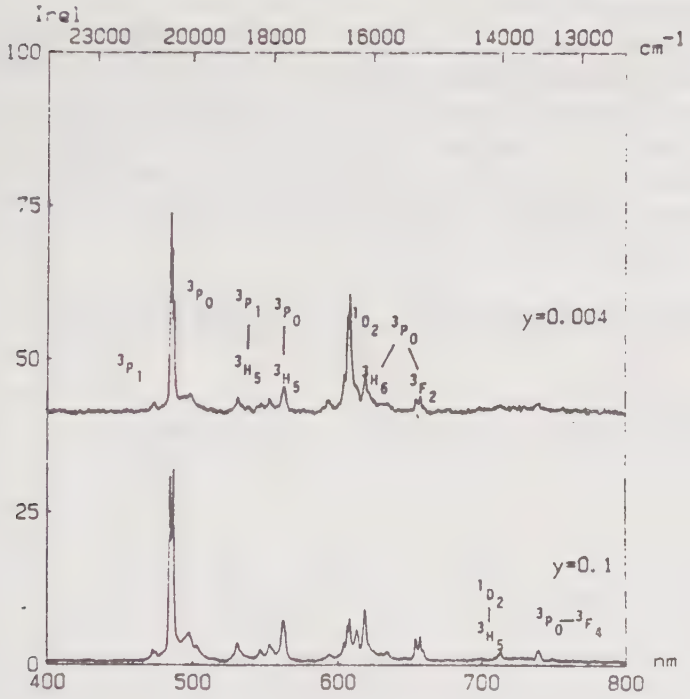
M \ y	0.0004	0.004	0.04	0.05	0.1
Pr	18	90	41		179
Eu				< 3	3
Sm					7
Dy					11

Die anderen, in Photolumineszenz untersuchten Aktivatoren Ln^{3+} (Ho, Er und Tm) haben eine so schwache Lumineszenzintensität bei Kathodenstrahlanregung, daß ein Spektrum nicht aufgenommen werden konnte.

Die Bandenlagen der einzelnen Übergänge der Pr^{3+}-Kathodolumineszenzspektren (Abb. 47) entsprechen denen der Emissionsspektren für UV-Anregung. Es fällt jedoch auf, daß die Intensität der roten Linien ($^1D_2$-Emission) für alle Konzentrationen bei Kathodolumineszenz deutlich schwächer ist.

Auch wird die von Szymanski (35,36) gefundene konzentrationsabhängige Farbverschiebung beobachtet (vgl. Absch. 2.7.6.2).

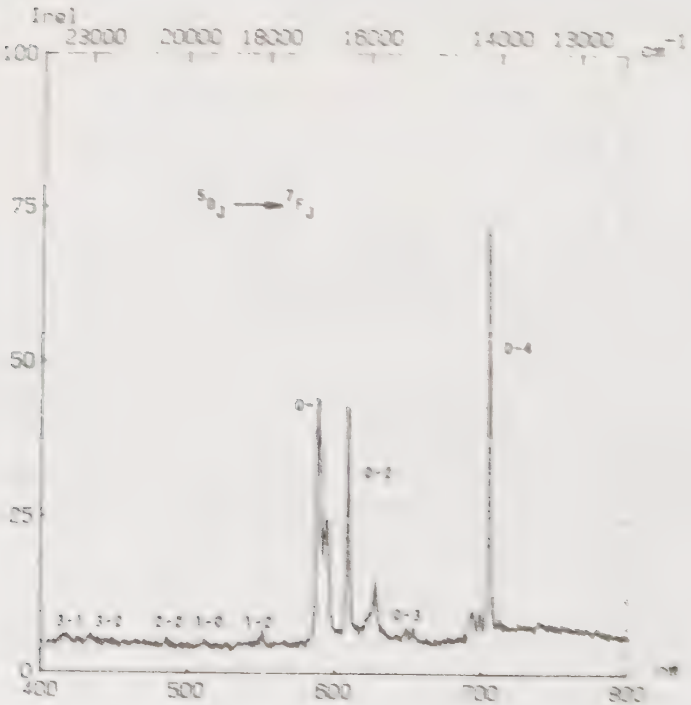
Abb.: 47 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Pr_y$; y= 0.1 und y= 0.004



Bei einer geringen Pr^{3+}-Konzentration (y= 0.004) ist zusätzlich zu den f—>f Übergängen eine breite, sehr intensitätsschwache Bande zwischen ca. 700 und 800 nm zu erkennen, die durch eine Fehlstellenemission des Wirtsgitters verursacht wird.

Der Aktivator Eu^{3+} zeigt eine äußerst geringe Lumineszenz bei Anregung durch Elektronenstrahlen. Die Lage und Intensitätsverteilung der intensivsten Übergänge (Abb. 48) entsprechen dem Photolumineszenzspektrum.
Im kurzwelligen Bereich (400 bis 550 nm) sind jetzt zusätzlich Banden zu erkennen, die Übergängen aus höheren Energiezuständen ($^5D_1$,$^5D_2$ und $^5D_3$) zugeordnet werden. Aufgrund der schwachen Besetzung dieser Terme besitzen die Emissionen sehr geringe Intensität. Ebenso wie bei der Pr^{3+}-Aktivierung ist dem Spektrum eine schwache, breite Bande im Bereich zwischen 700 und 800 nm überlagert, die einer Fehlstellenemission entspricht.

Abb.: 48 Kathodolumineszenzspektren von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu_{0,1}$



Die Sm^{3+}- und Dy^{3+}-aktivierten Verbindungen lassen sich ebenfalls zur Kathodolumineszenz anregen, die Strahlungsleistungen sind vergleichbar gering wie bei Eu^{3+}-Dotierung. In beiden Fällen ist dem Emissionsspektrum der Aktivatoren eine Fehlstellenemission des Gitters überlagert (Abb. 49 und 50). Neben der bereits im Eu^{3+}- und Pr^{3+}-Spektrum gefundenen Emission zwischen 700 und 800 nm kommt bei Aktivierung mit Sm^{3+} und Dy^{3+} eine weitere relativ breite Bande zwischen 400 und 550 nm hinzu.

Abb.: 49 Kathodolumineszenzspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Sm_{0.1}$

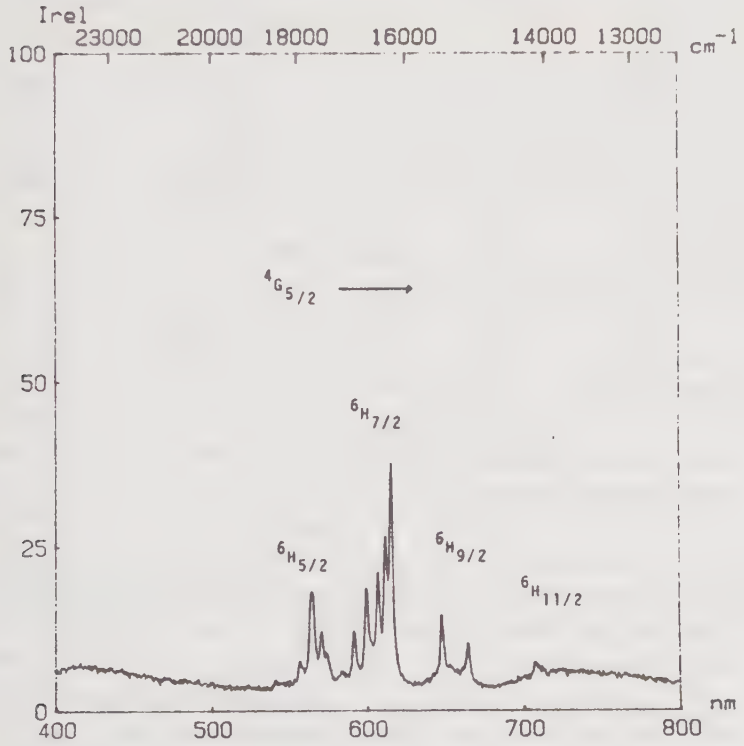
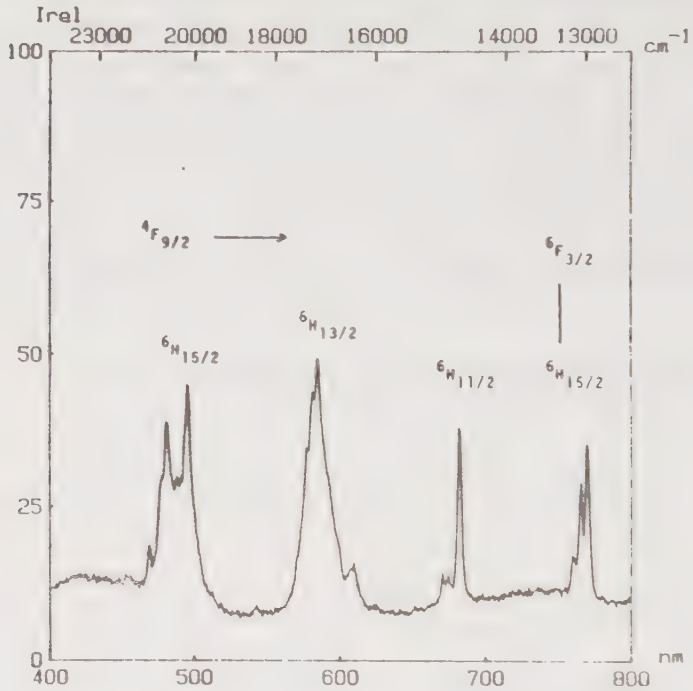


Abb.: 50 Kathodolumineszenzspektrum von $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Dy_{0.1}$



2.8.7 Diskussion

2.8.7.1 Vergleich der Versuchsergebnisse mit den theoretischen Modellvorstellungen

Nach der Theorie von Robbins et al. (39) wäre für die Aktivatoren Pr^{3+}, Eu^{3+} und Tb^{3+} eine gute Kathodolumineszenz zu erwarten. Bei den hier behandelten Granaten ist dies jedoch nur für Tb^{3+} der Fall.

Die Ionen Pr^{3+} und Tb^{3+} stellen Defektelektronenfallen dar. Aufgrund der mit dem Aktivator Pr^{3+} erziehlten niedrigen Strahlungsleistungen ist offensichtlich die Tiefe des Redoxpotentials V_{Redox}, und die damit verbundene Stabilität des Zustandes in dem das Exciton an den Aktivator gebunden ist (BES), für Pr^{3+} geringer als für Tb^{3+}.

Eu^{3+} wirkt als Elektronenfalle, das dadurch in den hier untersuchten Wirtsgittern hervorgerufene Störpotential scheint jedoch klein zu sein.
Als weitere Erklärung für die geringen S_{rel}-Werte lassen sich die Konkurrenzprozesse durch Gitterfehler anführen, die ebenfalls als Elektronen- bzw. Defektelektronenfallen wirken.
Das bedeutet, daß die Excitonen oder freien Ladungsträger bevorzugt an den Störstellen des Wirtsgitters rekombinieren. Dadurch wird auch die Möglichkeit zur Fehlstellenemission, die sonst gegenüber dem strahlungslosen Prozeß stark benachteiligt ist, verbessert. In den Spektren läßt sich die Fehlstellenemission für eine Aktivatorkonzentration von y= 0.1 (Eu^{3+}) bzw. y= 0.004 (Pr^{3+}) beobachten.
Die Aktivatoren Sm^{3+} und Dy^{3+} besitzen ausschließlich paritätsverbotene f—>f Übergänge unterhalb der Bandkante und sind deshalb nach (39) nur zu einer schwachen Kathodolumineszenz befähigt, was experimentell für das Wirtsgitter $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ bestätigt werden konnte.
Ozawa (41) teilt die Aktivatoren nach deren Anregungsmechanismen ein. Über die Konzentrationsabhängigkeit der Strahlungsleistung (im Fall eines Lumineszenzausgangsniveaus) läßt sich danach eine Aussage darüber treffen, ob eine direkte oder indirekte Anregung vorliegt (vgl. Abschn. 2.8.1). Da die Emissionsniveaus in den hier untersuchten Granatsystemen sowohl für Tb^{3+} als auch für Pr^{3+} von der Aktivatorkonzentration abhängig sind, scheidet diese Methode zur Klärung des Anregungsmechanismus aus.
Sm^{3+} und Dy^{3+} gehören nach Ozawa zusammen mit Tb^{3+}, Pr^{3+} und Eu^{3+} in die Gruppe der indirekt anregbaren Aktivatoren, für die eine gute Kathodolumineszenz gefordert wird. Ihre S_{rel}-Werte sind jedoch vergleichbar gering wie die des Eu^{3+}-dotierten Granats.

2.8.7.2 Kathodolumineszenz der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y)

In der Reihe M= Al,Ga,Sc und ns-Y verkleinern sich die relativen Strahlungsleistungen der Granate $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al,Ga, Sc,ns-Y). Als Ursache können dafür im Wesentlichen vier verschiedene Gründe diskutiert werden:

1) Beim Übergang von M= Al- zu M= ns-Y tritt eine Aufweitung des Gitters auf. Dadurch nimmt das Paritätsverbot durch eine schwächere Aktivator-Ligand - Wechselwirkung zunehmend Einfluß auf die Intensität der f—>f Übergänge.
2) Durch die Zunahme der mittleren Ordnungszahl (in der Reihe M= Al,Ga,Sc,Y) vergrößert sich die Rückstreuung der auftreffenden Elektronen. Der Anteil der Energie, der für die Anregung des Aktivators bleibt, wird somit veringert.
3) Beim Übergang zum Y-Granat wird ein Positionswechsel von einem Dodekaeder- auf einen Oktaederplatz immer wahrscheinlicher. Da sich in der gleichen Weise die Lumineszenzausbeute verkleinert, kann angenommen werden, daß auch die Veränderung der lokalen Symmetrie einen Einfluß auf die Emissionsintensität hat.
4) Änderung der Defektstruktur im Kristallgitter (s. Abschn. 2.8.7.3)

2.8.7.3 Einfluß der Gitterfehler auf die Kathodolumineszenz

Nach Robbins (39) können Fehlstellen im Kristallgitter als Rekombinationszentren für die e^- h^+-Paare dienen und die Anregungsenergie dem Lumineszenzprozeß entziehen; sie wirken als " Killerzentren ". An dieser Stelle soll nun versucht werden, eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Gitterfehlern vorzunehmen. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, daß nach vollzogener Energieaufnahme durch die Fehlstellen sowohl die strahlungslose Desaktivierung (39) als auch eine Übertragung der Energie auf den Aktivator (45) denkbar ist.
Um dieses Modell anhand der gefundenen Ergebnisse zu überprüfen, müssen vor allem die diffusen Reflexionsspektren bei der Diskussion mit berücksichtigt werden.
Aufgrund der relativ steilen Bandkante sind im reinen Ga-Gitter $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ die wenigsten Gitterfehler anzunehmen. Der Si-Einbau bewirkt neben einer geringfügigen Gitterkontraktion auch eine starke Zunahme der Gitterfehler. Da gleichzeitig eine Verbesser-

ung der Kathodolumineszenz zu beobachten ist, ist ein Energietransfer von durch Gitterfehlern aufgenommener Energie auf den Aktivator Tb^{3+} vorstellbar. Das Absinken der Strahlungsleistungen bei Si-Substitutionsgraden $x > 0.5$ könnte dann bedeuten, daß die Anzahl der Fehler, die zur strahlungslosen Desaktivierung führen, verglichen mit Fehlern, die Energie übertragen, stark zunimmt. Daneben treten in diesem Substitutionsbereich ($x > 0.5$) Inhomogenitäten bei den Präparaten auf (vgl. Abschn. 2.3.2), was ebenfalls als Ursache für die Absenkung von S_{rel} diskutiert werden kann.

Die nichtaktivierten Gitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Sc,Y) zeigen in den diffusen Reflexionsspektren Fehlstellenabsorptionen, die im Bereich der Fehlstellenabsorptionen der Si-substituierten Ga-Granate (ca. 275 nm) liegen. Zusätzliche Absorptionen sind für M=Sc und M=Y bei ca. 370 nm bestimmt worden.

Unter Vernachlässigung der im Abschnitt 2.8.7.2 (Punkte 1-3) aufgeführten Argumente können die Versuchsergebnisse auch so interpretiert werden, daß im Fall von $Ca_3Al_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ die Zahl der Fehler, die Energie auf den Aktivator übertragen können gegenüber anderen Fehlern stark überwiegt; dadurch erhöht sich der S_{rel}-Wert im Vergleich zur Ga-Verbindung $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$. Für M=Sc und M=ns-Y ist die Konkurenz der zur strahlungslosen Desaktivierung führenden Fehler derart groß, daß die Emissionsintensitäten bei Kathodolumineszenz stark abnehmen.

Beim Si-Einbau ins Al-Gitter wäre in Analogie zu den Galliumpräparaten mit einer weiteren Zunahme der Gitterfehler zu rechnen, die Energie auf den Aktivator übertragen können und damit zu einer Erhöhung von S_{rel} führt. Tatsächlich wird jedoch eine Abnahme der relativen Strahlungsleistung festgestellt, die Si-Substitution wirkt sich im Al-Gitter offensichtlich anders auf das Verhältnis der verschiedenen Fehler aus als im Ga-Granat. Um dies genauer zu beschreiben müssen die nichtaktivierten, Si-substituierten Wirtsgitter $Ca_3Al_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$ dargestellt und deren diffuse Reflexionsspektren untersucht werden. Aus Zeitgründen wurde darauf jedoch verzichtet.

Da sich für M=Sc und M=ns-Y die relativen Strahlungsleistungen der Tb^{3+}-aktivierten Präparate beim Si-Einbau verschlechtert haben, ist auch für diese Fälle mit einer weiteren Zunahme von

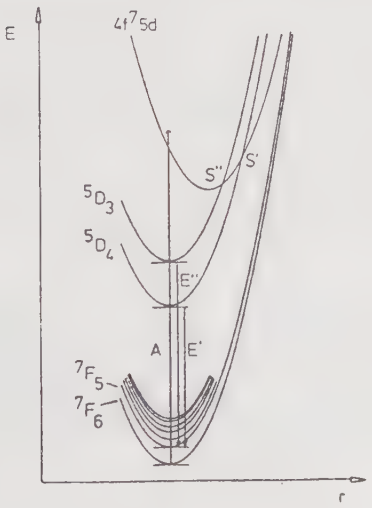
Fehlern zu rechnen, die zur strahlungslosen Desaktivierung führen. Daneben können die Versuchsergebnisse mit den leichten Verunreinigungen der Präparate (vgl. Abschn. 2.2) erklärt werden.

2.8.7.4 Vergleich Photo- und Kathodolumineszenz

Um eine Aussage Über den Anregungsmechanismus des Tb^{3+}-Aktivators mit Kathodenstrahlen zu treffen, müssen insbesondere die Emissionsspektren der Photo- und Kathodolumineszenz miteinander verglichen werden. Unterschiede zeigen sich sowohl bei der Variation der Wirtsgitter $Ca_3M_2Ge_3O_{12}$ (M=Al,Ga,Sc,ns-Y), als auch beim Wechsel der Anregungsart für ein gleiches Präparat.
Die Intensitätsverteilung des Übergangs $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ entspricht bei Kathodenstrahlanregung in allen Präparaten ($Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$; M=Al,Ga,Sc,ns-Y) in etwa der, die bei Photolumineszenz mit einer Anregungswellenlänge von ca. 270 nm beobachtet wurde. Demzufolge sollten überwiegend oktaedrisch koordinierte Tb^{3+}-Zentren (vgl. Abschn. 2.7.6.1) emittieren. Da jedoch in der Reihe von M=Al zu M=ns-Y ein Positionswechsel des Aktivators auf einen Oktaederplatz immer wahrscheinlicher wird, gleichzeitig aber auch S_{rel} abnimmt, ist dies ein Hinweis auf einen im Vergleich zur Photolumineszenz unterschiedlichen Anregungsmechanismus der einzelnen Aktivatorzentren. Für eine konstante Tb^{3+}-Konzentration (y= 0.1) ist beim Übergang von M=Al zu M=ns-Y unter UV-Anregung (270 nm) eine Zunahme der $^5D_3$-Emission zu beobachten, wogegen bei Kathodolumineszenz eine Intensitätsabnahme dieser Bandengruppe auftritt. Im Gegensatz zu (34) konnte gezeigt werden, daß das Verhältnis der $^5D_3/^5D_4$-Emission für eine bestimmte Verbindung nicht unabhängig von der Art der Anregung ist, sondern sich bei Kathodenstrahlanregung eindeutig vergrößert. Der von van der Weg (34) vorgeschlagene 4-Stufen Mechanismus ist hier also nicht nachvollziehbar. Danach tritt sowohl für UV- als auch für e^- - Anregung zuerst ein Elektronenübergang ins 5d-Niveau auf. Nach Relaxation zu den Lumineszenztermen $^5D_3$ und $^5D_4$ können diese durch Kreuzrelaxation in wechselwirkung treten. Anschließend erfolgt der strahlende Übergang.
Blasse et al. (46) finden beim Übergang von UV- zur Röntgenanregung bei $La_2BaZnO_5:Tb^{3+}$ eine vermehrte $^5D_3$-Emission. Die Autoren

schreiben diesen Effekt nichtregulären Tb^{3+}-Ionen zu, die keine wirksame Kreuzrelaxation mit regulären Tb^{3+}-Ionen haben. Diese Terbiumzentren wirken bevorzugt als Defektelektronenfallen.
Bei den hier diskutierten Granaten $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_y$ (M=Al,Ga, Sc,ns-Y) wird von unterschiedlichen, aber regulären Gitterplätzen des Aktivators ausgegangen; die Ursache der gefundenen vergrößerten $^5D_3$-Lumineszenz könnte jedoch vergleichbar sein.
Da im Gegensatz zur Photolumineszenz bei Kathodolumineszenz eine polychromatische Anregung vorliegt, ist auch eine gleichzeitige Anregung von sowohl f—>d als auch f—>f Übergängen des Tb^{3+}-Termsystems zu erwarten. Aufgrund der Vermehrten $^5D_3$-Emission ist zu fordern, daß die angeregten f-Terme unterhalb des Termüberschneidungspunkt S' liegen (Abb. 51) und damit überwiegend in den $^5D_3$-Zustand relaxieren. Für die Reihe $Ca_3M_2Ge_3O_{12}:Tb_{0.1}$ (M=Al, Ga,Sc,ns-Y) wird dann offensichtlich der Weg der zusätzlichen f—>f Anregung bei Kathodolumineszenz mit dem Übergang von M=ns-Y nach M=Al begünstigt.
Die in dieser Arbeit gefundenen Versuchsergebnisse lassen sich somit erklären. Gleichwohl besteht ein Widerspruch zu den Theorien die von Robbins (39) und Ozawa (41) entwickelt wurden.

Abb.: 51 Konfigurationskoordinatendiagramm von Tb^{3+}



3. Oxidsulfide

3.1 Allgemeines

Anorganische Sulfide und Oxidsulfide finden häufig kommerzielle Verwendung als Wirtsgitter für Leuchtstoffe. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die Zinksulfide und die Selten Erdoxidsulfide.
$Y_2O_2S:Eu^{3+}$ wird beispielsweise als Rotleuchtstoff bei der Herstellung von Farbfernsehbildröhren eingesetzt (47). An dieser Stelle sollte versucht werden, neuartige Oxidsulfidgitter darzustellen und sie auf ihre Eignung als Wirtsgitter für Photo- und Kathodolumineszenz zu untersuchen.

3.2 Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Oxidsulfide dienten die Selten Erdoxide Ln_2O_3 (Ln= La,Lu,Eu), Sc_2O_3 und die Seltenerdstoffperowskite $LaScO_3$ und $LaLuO_3$. Die ternären Oxide sind bekannt und werden in der Literatur (48,49) beschrieben. Ihre Darstellung erfolgte über die Fällung der Oxalate und deren anschließende Zersetzung zu den Oxiden (50). In der Tabelle 18 sind die Reaktionsbedingungen zusammengestellt, die sich nach der Trocknung des Niederschlags anschließen.

Tabelle 18 Reaktionsbedingungen der Präparate $LaBO_3$ (B= Sc,Lu)

Präparat	Reaktionsbedingungen	Bemerkungen
$LaLuO_3$	1h 700°C, 1h 1100°C 3h 1100°C, 6 x 24h 1200°	
$LaScO_3$	1h 700°C, 2h 1100°C 1h 1200°C, 6 x 24h 1200°C	leichte Verunreinigen, die als La_2O_3 identifiziert wurden

Die Präparate kristallisieren in einem orthorombischen Gitter. Die Gitterkonstanten sind in der nachfolgenden Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19 Gitterkonstanten

Präparat		Gitterkonstanten (Å)	
		gef.(*)	aus (48,49)
$LaLuO_3$	a	5.822	5.832
	b	6.021	6.013
	c	8.379	8.387
$LaScO_3$(i)	a	5.664	5.678
	b	5.792	5.787
	c	8.088	8.098

Die Fehlergrenze beträgt ± 0.005.
(i) Präparat ist leicht verunreinigt
(*) Die Werte beziehen sich auf die nichtaktivierten Wirtsgitter

Als Aktivator wurde Eu^{3+} ins Gitter eingebaut. Aufgrund der Radienverhältnisse der einzelnen Ionen (7) ist mit einer Besetzung der Kuboktaederplätze (KZ 12) zu rechnen; dies wurde bei der Einwaage entsprechend berücksichtigt ($La_{1-x}Eu_xBO_3$, B=Lu,Sc (x=0.1)).

3.3 Darstellung von Oxidsulfiden

Die Versuche zur Darstellung der Oxidsulfide erfolgten auf zwei verschiedenen Wegen. Zum einen sollten die stöchiometrisch eingewogenen Ausgangsoxide Ln_2O_3 (Ln= La,Lu,Eu) und Sc_2O_3 direkt nach der Schwefelkarbonatmethode (51-53) zur Reaktion gebracht werden. Der andere Weg erfolgte über die Ausgangsverbindungen $LaLuO_3:Eu^{3+}$ bzw. $LaScO_3:Eu^{3+}$.

3.3.1 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$

In einem Vorversuch sollte nach der Schwefelkarbonatmethode $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ im Röhrenofen dargestellt werden. Die Ansatzgröße betrug 1/10 des in der Literatur (53) angegebenen Versuchs. 1130 mg Y_2O_3, 66 mg Eu_2O_3, 360 mg S, 360 mg Na_2CO_3 und 96 mg K_3PO_4 wurden in einer Achatreibschale gut verrieben und anschließend bei 1150°C 3 Stunden an Luft geglüht. Mehrfaches Waschen des Produkts mit Wasser sollte zur Entfernung der H_2O-löslichen Salze dienen . Nach dem Abfiltrieren wurde der Niederschlag getrocknet. Die röntgenographische Untersuchung des Reaktionsprodukts ergab, daß kein Oxidsulfid entstanden war, sondern nur Y_2O_3 vorlag. Nachdem sowohl die Variation der Reaktionstemperatur, als auch die Änderung der Reaktionszeit zu keinem Erfolg führten, wurde das Verfahren abgeändert. Das Reaktionsgefäß bestand bei den erfolglosen Versuchen aus einem Korundschiffchen, welches mit einem zweiten abgedeckt werden sollte.

Im Weiteren wurde das gleiche Reaktionsgemisch in ein einseitig verschlossenes Korundröhrchen (Abmessungen: Außendurchmesser =8.4 mm, Innendurchmesser =5.7 mm, l= 54.0 mm) eingebracht und mit einem etwas größeren Röhrchen (Abmessungen: Außendurchmesser =12.0 mm, Innendurchmesser= 9.0 mm, l=50.0 mm) verschlossen. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, daß die Durchmesser der Röhrchen so aufeinander abgestimmt sind, daß kein bzw. nur ein sehr geringes Spiel vorhanden ist. Dies gewährleistet, daß die bei der Reaktion entstehenden gasförmigen Polysulfide länger im Reaktionsröhrchen verbleiben. Um eine etwaige Rückreaktion $Y_2O_2S \longrightarrow Y_2O_3$ zu unterdrücken, wurden die weiteren Reaktionen unter Schutzgas (Stickstoff) duchgeführt. Auf diese Weise entstand nach 2 Stunden Reaktionszeit bei einer Temperatur von 1000°C ein homogenes Reaktionsprodukt ($Y_2O_2S:Eu^{3+}$). Das hier entwickelte Verfahren wurde auf die weiteren Versuche angewandt (vgl. Abschn. 3.3.2)

3.3.2 Versuche zur Darstellung der neuen Oxidsulfide $LaLuO_2S:Eu^{3+}$ und $LaScO_2S:Eu^{3+}$

Parallel zu den Versuchen zur Darstellung von $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ wurden Experimente durchgeführt, um die ternären Oxide $LaBO_3:Eu^{3+}$ in Oxidsulfide $LaBO_2S:Eu^{3+}$ (B=Lu,Sc) zu überführen, bzw. diese auf dem direkten Reaktionsweg aus den binären Ausgangsoxiden herzustellen. Anfangs erfolgten die Reaktionen in abgedeckten Korundtiegeln bzw. Korundschiffchen. Trotz Variation von Temperatur, Reaktionszeit, Reaktionsatmosphäre (Luft , Stickstoff) und Ausgangsverbindungen konnte in keinem Fall das gewünschte Reaktionsprodukt erhalten werden.
In einer letzten Versuchsreihe wurde die Methode mit verschlossenem Reaktionsröhrchen in Stickstoffatmosphäre (vgl. Abschn. 3.3.1) getestet. Eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte (Auswaschen mit Wasser) fand an dieser Stelle nicht statt. Die Reaktionsbedingungen und die entstandenen Hauptprodukte, die durch einen Vergleich von entsprechenden röntgenographischen Daten identifiziert werden konnten, sind in der Tabelle 20 aufgeführt. Die angegebenen Reaktionszeiten beziehen sich auf die Endtemperaturen. Die Ofenaufheizphasen wurden nicht tabelliert.

Tabelle 20 a) Darstellungsversuch $LaLuO_2S:Eu^{3+}$ aus den Oxiden La_2O_3, Lu_2O_3 und Eu_2O_3 (direkte Methode)

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen	Hauptprodukte
1	1/2 h 800°C, 1/2 h 1000°C 4 h 1100°C	Lu_2O_3, La_2O_2S
2	6 h 700°C (Ofen wird von RT aufgeheizt)	Lu_2O_3, La_2O_2S

b) Darstellungsversuch $LaLu_2O_5S:Eu^{3+}$
aus $LaLuO_3:Eu^{3+}$
(indirekte Methode)

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen	Hauptprodukte
1	2 h 800°C, 1 h 1000°C	La_2O_3, Lu_2O_3, Lu_2O_2S
2	2 h 700°C (Ofen wird von RT aufgeheizt)	keine Zuordnung möglich
3	5 h 700°C (Ofen wird von RT aufgeheizt	keine Zuordnung möglich

c) Darstellungsversuch $LaSc_2O_5S:Eu^{3+}$
aus den Oxiden La_2O_3, Sc_2O_3 und Eu_2O_3
(direkte Methode)

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen	Hauptprodukte
1	1 h 800°C, 5 h 1100°C (Ofen wird von RT aufgeheizt)	$LaScO_3$

d) Darstellungsversuch $LaScO_2S:Eu^{3+}$
aus $LaScO_3:Eu^{3+}$
(indirekte Methode)

Versuch Nr.	Reaktionsbedingungen	Hauptprodukte
1	2 h 800°C, 1 h 1000°C	$LaScO_3$
2	1 2 h 800°C, 3 h 1000°C	$LaScO_3$
3	1 2 h 800°C, 1 2 h 1000°C 4 h 1100°C	$LaScO_3$

3.3.3 Diskussion

Sowohl auf dem direkten, als auch auf dem indirekten Reaktionsweg gelang es nicht, Oxidsulfide vom Typ $ABO_2S:Eu^{3+}$ zu erhalten.
Die Ausgangsverbindung $LaLuO_3$ zersetzt sich bei den angegebenen Bedingungen zu den Oxiden La_2O_3 und Lu_2O_3. Diese können ihrerseits Oxidsulfide bilden, wobei Lu_2O_3 bei den beschriebenen Reaktionsbedingungen bevorzugt reagiert. La_2O_2S konnte nicht identifiziert werden.
Das Wirtsgitter $LaScO_3$ ist stabiler und wird von der Reaktionsmischung nicht angegriffen. Vermutlich haben sich die zur Oxidsulfidbildung benötigten schwefelhaltigen Zwischenverbindungen bereits zu einem frühen Zeitpunkt des Reaktionsverlaufs verflüchtigt.
Beim Versuch $LaLuO_2S$ auf direktem Weg darzustellen entstand ein Gemisch aus Lu_2O_3 und La_2O_2S. Dagegen reagieren die Ausgangsoxide La_2O_3 und Sc_2O_3 zum Mischoxid $LaScO_3$, ein Schwefeleinbau in eines der Ausgangsgitter konnte nicht festgestellt werden.
Da in allen Versuchen nicht wenigstens geringe Mengen der gewünschten Oxidsulfide $LaLuO_2S$ bzw. $LaScO_2S$ nachweisbar sind, wurden die Untersuchungen eingestellt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Ausgangsverbindungen

Bei den Darstellungen fanden folgende Ausgangsverbindungen und Elemente Verwendung:

Na_2CO_3	Merck, p.a.
K_3PO_4	Ventron, Tech,Gr.
$CaCO_3$	Merck, p.a.
$SrCO_3$	Ventron, p.a.
$Al(OH)_3$	Merck, chem. rein
$Al(NO_3)_3$	Ventron, 99.999 %
Ga_2O_3	Fluka, 99.99 %
SiO_2	Ventron, 99.9 %
$Si(OEt)_4$	Fluka, >98%
GeO_2	Fluka, 99.99 %
S	Riedel de Haën, chem. rein
Sc_2O_3	Serva, 99.9 %
Y_2O_3	Rhône Poulenc, 99.99 %
YF_3	Rhône Poulenc, 99.99 %
La_2O_3	Rhône Poulenc, 99.99 %
Eu_2O_3	Rhône Poulenc, 99.99
Lu_2O_3	Rasmus, 99.9 %
Tb_4O_7	Rhône Poulenc, 99.9 %
LnF_3	Rhône Poulenc, 99.99 %

(Ln= Pr,Nd,Sm,Eu,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb)

4.2 Hochtemperaturreaktionen

Die Reaktionen wurden in Sinterkorundtiegeln Degussit Al 23 in Tiegelöfen des Typs TIK/R 11/12 (Heraeus) mit freistrahlenden CrAlFe-Heizelementen durchgeführt.
Für die Reaktionen in Rohröfen vom Typ ROK/R 4/60 (Heraeus) fanden Korundschiffchen Verwendung. Die Heizelemente sind durch ein passendes Korundschutzrohr isoliert. Durch den Anschluß von Schlauchleitungen an das aus dem Ofen ragende Schutzrohr ist es möglich, Reaktionen auch unter Schutzgas zu betreiben.
Die Messung und Regelung der Temperatur erfolgte mit Pt-Rh-Pt Thermoelementen.

4.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenspektren wurden mit einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Philips aufgenommen. Die Korrektur der Winkelmarken erfolgte durch den 220 Reflex von Gold ($2\vartheta = 64.58^{o}$). Die Proben wurden mit dünnflüssigem Klebstoff (UHU : Essigester = 1 : 3) auf Objektträgern fixiert. Die Messungen erfolgten mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung.

4.4 Intensitätsberechnungen

Für die Berechnung der theoretischen Röntgeninterferenzintensitäten fand ein Programm von Yvon, Jeitschko und Parté Verwendung (55,56).

Die Bestimmung der Zuverlässigkeitsfaktoren R'

$$R' = \frac{\sum hkl \; |I_c - I_o|}{\sum hkl \; I_c}$$

(I_o beobachtete, I_c berechnete Intensitäten) erfolgte mit Hilfe eines im Arbeitskreis erstellten Zusatzprogramms.
Die Intensitäten der einzelnen Interferenzen wurde durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt und innerhalb des angegebenen Win-

kelbereiches auf die berechneten Intensitäten normiert.
Die Rechnungen wurden im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

4.5 Schwingungsspektren

4.5.1 IR-spektroskopische Messungen

Die Substanzen wurden mit KBr zu Tabletten gepresst (10 kbar) und im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} (IR 20A, Beckman) gegen Standard (KBr) gemessen.

4.5.2 FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden im Bereich von ca. 50 bis 650 cm^{-1} mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c (Bruker) aufgenommen. Die Probe ist zur Messung in Polyäthylen eingepreßt.

4.5.3 Ramanspektroskopische Messungen

Zur Aufnahme der Ramanspektren diente ein Spektrometer der Firma Jobin Yvon Division d' Instruments s.A.. Die Anregung erfolgte mit einem Krypton-Laser (λ=647.1 nm). Bei der Messung befindet sich die Probe in einer Glaskapillare.

4.6 Diffuse Reflexionsspektren

Die Reflexionsspektren wurden im Bereich von 2500 nm bis 325 nm mit einem selbstregistrierenden Spektralphotometer (ZEISS DMR 21) mit Reflexionsansatz (ZEISS ZR 21; Lichtquelle: Halogenlampe) aufgenommen. Im kurzwelligen Bereich ($\leq$ 800 nm; Empfänger: Photovervielfacher Hamamatsu R 446) diente $BaSO_4$, im langwelligen Bereich ($\geq$ 800 nm; Empfänger: PbS-Zelle) sublimierter Schwefel

als Standard. Im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 200 nm fand ein für Reflexionsmessungen ergänztes Photometersystem (ZEISS PMQ II mit RA 2; Lichtquelle: unter 320 nm: H_2-Lampe, über 320 nm W-Lampe; Empfänger: Photovervielfacher RCA 4832) Verwendung. Als Weißstandard diente hier LiF.

4.7 Photolumineszenzmessung

Die Messaparatur besteht aus einer Xenon-Hochdrucklampe (XBO 450, ZEISS), zwei Einfachmonochromatoren (M4Q II, ZEISS) mit Motorantrieb, einem Photomultiplier (R 636, Hamamatsu) mit Vorverstärker (ME 30SF-$E_{spez.}$, Seitner), einem Verstärker (Boxcar Averager Model 162 mit Gated Integrator Model 164; Eg&G, PAR) und einem Flachbettschreiber (255, Linear).
Wenn die Wellenlängeneinstellung von Monochromator 1 konstant gehalten und die von Monochromator 2 variiert wird, erhält man ein Emissionsspektrum. Bei umgekehrtem Vorgehen lassen sich Anregungsspektren registrieren.
In erster Näherung ist die Emissionsintensität eines Präparates umgekehrt proportional zum Produkt der quadrierten Spaltwerte von Monochromator 1 und 2 (S_{norm}). Als Standardleuchtstoff wurde $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ($S_{norm}= 1*10^{-4}$) verwendet.

4.8 Kathodolumineszenzmessung

Für die Probenvorbereitung wurde das Präparat mit 5 Tropfen Methylacrylatkleber auf der Testscheibe befestigt. Mit einem Schaumstoffschwamm konnte eine gleichmäßige Leuchtstoffschicht aufgebracht werden. Nach dem Trocknen wurde die Testscheibe in ein handwarmes Wasserbad (ca.30°C) gebracht, mit einem Tropfen eines Gemischs Polymetacrylester/Butylacetat (1:2) ein Kunststoffilm auf der Wasseroberfläche erzeugt und dieser schließlich durch Abpumpen des Wassers auf die Testscheibe abgesenkt. Nach vorsichtigem Entfernen der letzten Wasserreste zwischen Film und der Scheibe wird etwa 2 Stunden an Luft getrocknet. Abschließend wird mit Aluminium bedampft und dann ca. 6 Stunden bei 425°C erhitzt um die organischen Komponenten zu entfernen.

Zur Messung der Kathodolumineszenz wurde eine demontierbare Teströhre mit Emissionstabilisator (beide AEG-Telefunken) und ein Hochspannungsnetzgerät (HNCs 40000-1 neg, Heinzinger) verwendet. Eine Aufdampfanlage (E 306 A, Edwards) diente zum Aufbringen von Aluminium auf die Testscheiben und zur Evakuierung der Teströhre. Das von der Probe emittierte Licht wird durch einen schrittmotorgetriebenen Gittermonochromator (MB3, ZEISS) spektral zerlegt und trifft, nach der Modulation durch einen Chopper (9479; Eg&G, Brookdeal), auf den Photoempfänger (4832, RCA). Das Signal gelangt nach Verstärkung und Digitalisierung (Lock In Amplifier; Eg&G, PAR) zum Steuerrechner (HP 87) der Meßanlage und wird dort gespeichert. Die Standardanregungsbedingungen waren eine Beschleunigungsspannung von 15 KV bei einer Stromdichte von 2,22uA/cm^2. Als ungefähres Maß für die relative Strahlungsleistung dienten die normierten Flächen unter den Meßkurven. Die kommerziellen Leuchtstoffe $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ (Luminesfarbe: rot; S_{rel}= 3100) und $Gd_2O_2S:Tb$ (Lumineszenzfarbe: grün; S_{rel}= 4000) fanden als Standardleuchtstoffe Verwendung.

4.9 Dichtemessungen

Zur Berechnung der Dichtewerte wurde folgende Formel verwendet:

$$d_{Subst.} = \frac{m_{Subst.}}{V_{ges.} - \frac{m_{ges.} - m_{Subst.}}{d_{Oct.}}} \quad (g/cm^3)$$

$m_{Subst.}$ = eingewogene Substanzmenge (g)
$m_{ges.}$ = Masse Substanz plus Octan (g)
$V_{ges.}$ = Volumen Substanz plus Octan (cm^3)
$d_{Oct.}$ = Dichte von Octan (g/cm^3)
temp. = 22,2°C

Die röntgenographische Dichte:

$$d_{rö} = \frac{n * M}{V * N_L} \quad (g/cm^3)$$

M = Molekulargewicht (g)
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle (cm^3)
N_L = Loschmidt'sche Zahl ($6{,}023*10^{23}$)

dient zur Überprüfung der experimentell ermittelten Dichtewerte.

4.10 Ca-Analyse

Die Analyse wurde flammenphotometrisch mit dem Atomabsorptions - Emissions Spektrophotometer Modell 4000 der Firma Perkin Elmer durchgeführt (57). Zum Betreiben des Brenners diente ein Acetylen-Luft Gemisch.
Der Ca-Gehalt von Standard- und Probenlösung soll knapp unter 5 ppm liegen. Die hierzu benötigte Menge Substanz wird eingewogen und in konzentrierter Salzsäure gelöst. Ein Fremdionenzusatz zur Standardlösung erwies sich als nicht notwendig.

5. Literaturverzeichnis

1) W. Prandl, Z. Krist. **125**, 1 (1976)
2) W. Tolksdorf und U. Wolfmeier in Landolt-Bornstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe 3, **12a**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978)
3) A. Tauber und C. G. Whinfrey, J. Phys. Chem. Solids **21**,25 (1961)
4) J. Ito, Mat. Res. Bull. **2**, 1093 (1967)
5) Ph. Avouris, I. F. Chang, P. H. Duvigneand, E. A. Giess und T. N. Morgan, J. Lumin. **26**, 213 (1982)
6) A. Kaminskii, phys. stat. sol. (a) **78**, 732 (1983)
7) R. D. Shannon und C. T. Prewitt, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969)
8) S. C. Abrahams, S. Geller, Acta Cryst. **11**, 437 (1958)
9) G. Menzer, Z. Krist. **63**, 157 (1926)
10) D. M. Adams, D. C. Newton, Tables for Factor Group and Point Group Analysis , Beckmann-RIIC Ltd., Croydon (1970)
11) S. Geller, C. E. Miller und R. G. Treuting, Acta Cryst. **13**, 179 (1960)
12) P. W. Atkins, M. S. Child und C. S. G. Phillips, Tables for Group Theory, Oxford University Press (1978)
13) J. Wiehl, Diplomarbeit, Tübingen (1986)
14) K. Nakamoto, Infrared Spektra of Inorganic and Coordination Compounds, second edition, Wiley-Interscience New York, London, Toronto 1970
15) S. R. Rotman und C. Warde, J. Appl. Phys. **58**, 522 (1985)
16) S. R. Rotman, H. L. Tuller, M. Roth und A. Linz J. Appl. Phys. **57**, 5320 (1985)
17) R. Kofstad, in Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, New York,1972, p.99
18) D. J. Robbins, B. Cockayne, J. Glasper, B. Lent, J. Electrochem. Soc. **126**, 1213 (1979)
19) R. Reisfeld und C. K. Jørgensen, Inorganic Chem. Concepts I, Lasers and Excited States of Rare Earth, Springer Verlag (1977)
20) W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4424 (1968)

21) W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4447 (1968)
22) W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. **49**, 4450 (1968)
23) A. A. Kaminskii, Laser Crystals, 120, Springer Serties in Optical Sciences, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981)
24) N. Riehl, Einführung in die Lumineszenz, Verlag K. Thiemig KG (1971)
25) H. Ruffler, Ullemanns Encyclopädie der techn. Chemie, **16**, 179, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1979)
26) D. Wolf, Diplomarbeit, Tübingen (1984)
27) C. K. Jørgensen und B. R. Judd, Mol. Phys. **8**, 281 (1964)
28) R. Otto, Dissertation, Tübingen (1985)
29) R. Braun, Dissertation, Tübingen (1985)
30) W. H. Fonger, C. W. Struck, J. Electrochem. Soc., **118**, 273 (1971)
31) G. Blasse und A. Briel, Philips Res. Repts. **22**,481 (1967)
32) D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent und J. L. Glasper, Solid State Commun., **20**, 673 (1976)
33) P. A. M. Berdowski, M. J. J. Lammers und G. Blasse, Chem. Phys. Letters, **113**, 387 (1985)
34) W. F. van der Weg, Th. J. A. Poma und A. T. Vink, J. Appl. Phys. **57** (12) 5450 (1985)
35) M. Szymański, J. Lumin. **28**, 87 (1983)
36) M. Szymański, J. Lumin. **29**, 433 (1984)
37) G. Blasse und A. Briel, Philips Res. Repts. **21**, 368 (1968)
38) D. J. Robbins, J. Electrochem. Soc. **127**, 2694 (1980)
39) D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, J. Glasper, ibid. **126**, 1556 (1979)
40) D. J. Robbins, B. Cockayne, J. Glasper, B. Lent, ibid. **126**, 1221 (1979)
41) L. Ozawa, ibid., **128**, 140 (1981)
42) G. Garlick in: "Luminescence of Inorganic Solids", P. Goldberg Editor, Academic Press, New York (1966)
43) W. Ehrenberg, J. Franks, Proc. Phys. Soc. **81**, 751 (1953)
44) A. Bril, Physica **15**, 361 (1949)

45) C. M. Wong, S. R. Rotman und C. Warde, Appl. Phys. Lett. **44** (11) 1038 (1984)
46) M. J. J. Lammers, H. Donker und G. Blasse, Mat. Chem. Phys. **13**, 527 (1985)
47) A. M. Morrell, H. B. Law, E.G. Ramberg, E. W. Herold Color Television Picture Tubes, Academic Press, New York, London (1974)
48) S. Geller, Acta Cryst. **10**, 243 (1957)
49) U. Berndt, D. Maier und C. Keller, J. Solid State Chem. **13**, 131 (1975)
50) A. Rehm, Wiss. Arbeit, Universität Tübingen (1982)
51) M. R. Royce, A. L. Smith, S. M. Thomsen and P. N. Yocom, Electrochem. Soc. Spring Meeting Extended Abstracts 86, 201 (1969)
52) T. Kano, J. Lumin., **29**, 177 (1984)
53) Offenlegungsschrift 2354337 (Verfahren zur Darstellung von Oxysulfid-Leuchtstoffen mit hoher Teilchengröße)
54) R. W. G. Wyckoff, Crystal Stuctures **Vol. 2**, Interscience Publ. (1984)
55) Lazy Pulverix, Programme to calculate theoretical X-Ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva 1.12.1977 from K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé
56) K. Yvon, W. Jeitschko and E. Parthé, J. Appl. Cryst. **10**, 73 (1977)
57) B. Welz, Atomabsorptionsspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl. (1975)

LEBENSLAUF

Name	Dieter Wolf
Geburtstag	13. Oktober 1955
Geburtsort	Heidenheim/Brenz
Schulbildung	1963 bis 1967 Bergschule,Heidenheim 1967 bis 1969 Progymnasium,Heidenheim 1969 bis 1975 Max-Planck-Gymnasium, Heidenheim Abitur 27.Mai 1975
Wehrdienst	Juli 1975 bis September 1976
Studium	Chemiestudium WS 1976/77: Universität Tübingen Dezember 1979: Vordiplomprüfung 1980/81 Fulbright-Stipendiat an der Georgetown University,Washington,DC Oregon State University,Corvallis,OR Oktober 1983: Diplomprüfung Dezember 1983 bis Mai 1984: Diplomarbeit mit dem Thema "Photo- und Kathodolumineszenz der mit dreiwertigen Seltenen Erden aktivierten 18R-Stapelvarianten $Ba_6B_2M_3O_{18}$ (B=Y,Yb,Er;M=W,Te)" Juni 1984 bis Juni 1986: Anfertigung der Dissertation "Zur Photo- und Kathodolumineszenz der Selten Erd-aktivierten Granate $Ca_3M_2Ge_{3-x}Si_xO_{12}$(M=Al,Ga,Sc,Y)" Beide Themen wurden unter Anleitung von Frau Professor Dr. Kemmler-Sack am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen bearbeitet.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, G. J. Gleicher, P. K. Freeman, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffman, G. Jung, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz, E. N. Marvell, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, E. H. Piepmeier, H. Pommer, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, G. Staudt, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Viebahn, J. D. White, W. Zeil